Amanda Araujo Tosi

UTILIZAÇÃO DA CATODOLUMINESCÊNCIA ACOPLADA À MICROSSONDA ELETRÔNICA COMO UM NOVO MÉTODO ANALÍTICO NA CLASSIFICAÇÃO PETROLÓGICA DE METEORITOS CONDRÍTICOS

Tese de Doutorado (Geologia)

UFRJ Rio de Janeiro 2021



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOLOGIA

Amanda Araujo Tosi

UTILIZAÇÃO DA CATODOLUMINESCÊNCIA ACOPLADA À MICROSSONDA ELETRÔNICA COMO UM NOVO MÉTODO ANALÍTICO NA CLASSIFICAÇÃO PETROLÓGICA DE METEORITOS CONDRÍTICOS

Tese de Doutorado submetida ao Programa de Pós-graduação em Geologia, Instituto de Geociências, da Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, como requisito disciplinar obrigatório.

Orientadores Acadêmicos: Maria Elizabeth Zucolotto Julio Cezar Mendes Amanda Araujo Tosi

Utilização da catodoluminescência acoplada à microssonda eletrônica como um novo método analítico na classificação petrológica de meteoritos condríticos / Amanda Araujo Tosi - Rio de Janeiro: UFRJ / IGeo, 2021.

xxiii, 159 f.il., 6 anexos; 30 cm

Tese (Doutorado em Geologia) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Geociências, Programa de Pós-graduação em Geologia, 2021.

Orientador(es): Maria Elizabeth Zucolotto, Julio Cezar Mendes

1. Geologia. 2. Geologia Regional e Econômica – Tese de Doutorado. I. Maria Elizabeth Zucolotto. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Geociências, Programa de Pós-graduação em Geologia. III. Utilização da catodoluminescência acoplada à microssonda eletrônica como um novo método analítico na classificação petrológica de meteoritos condríticos. Amanda Araujo Tosi

UTILIZAÇÃO DA CATODOLUMINESCÊNCIA ACOPLADA À MICROSSONDA ELETRÔNICA COMO UM NOVO MÉTODO ANALÍTICO NA CLASSIFICAÇÃO PETROLÓGICA DE METEORITOS CONDRÍTICOS

Tese de Doutorado submetida ao Programa de Pós-graduação em Geologia, Instituto de Geociências, da Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, como requisito necessário à obtenção do grau de Doutor em Ciências (Geologia).

Área de concentração:

Geologia Regional e Econômica

Orientadores:

Maria Elizabeth Zucolotto – Museu Nacional/UFRJ Julio Cesar Mendes – IGeo/UFRJ

Aprovada em:

Por:

Presidente: Kátia Leite Mansur, IGeo - UFRJ

Débora Correia Rios, IGeo - UFBA

Hélio Salim Amorim, IF - UFRJ

Márcia Elisa Boscato Gomes - UFRGS

Wilton Pinto de Carvalho - UFBA

UFRJ Rio de Janeiro Dezembro de 2021

Dedico a minha tese de doutorado ao meu esposo, à minha família e amigos, que sempre acreditaram no meu potencial e no meu crescimento profissional. Não construímos nada sozinho e, se cheguei até aqui, é devido a todo o apoio que recebi ao longo da jornada.

Agradecimentos

O meu agradecimento é primeiramente para os meus orientadores Julio Cezar Mendes e Maria Elizabeth Zucolotto, por todo o suporte dado e a preocupação em me auxiliar no desenvolvimento deste trabalho. Realmente exercem o papel de orientar e dar diretrizes, acompanhando todo o processo, discutindo resultados e ajudando a superar os desafios.

À companheira de profissão lara, por ser uma excelente profissional e me ajudar a desenvolver novas possibilidades de análise na Microssonda Eletrônica, inclusive novos meios que se tornaram importantes para a execução deste trabalho.

Ao meu esposo Luiz Castro, que sempre me deu suporte emocional e técnico nas horas difíceis, como todo o seu conhecimento e paciência para solucionar os problemas e encontrar as soluções.

Ao meu amigo Felipe Abrahão Monteiro, por toda a ajuda, suporte técnico e parceria como colega de pós-graduação, sempre me atualizando e tirando dúvidas.

As minhas amigas e companheiras de profissão, Diana Andrade e Wania Wolff, pela amizade e parceria de sempre, tanto em nossos momentos de descontração e de trabalho, quanto nos de desenvolvimento dos nossos artigos científicos.

Ao professor Dr. Mauro Cesar Geraldes, coordenador do Multilab/UERJ, que nos permitiu utilizar as instalações e equipamentos do seu laboratório, assim como meu muito obrigada ao Marco Helenio de Paula Alves Coelho, por toda a atenção e suporte durante as análises de catodoluminescência. Da mesma maneira, estendo meu agradecimento ao professor Dr. Leonardo Borghi, coordenador do Lagesed/IGEO/UFRJ, por disponibilizar o equipamento de catodoluminescência, e ao Hélisson Nascimento dos Santos, por realizar as análises necessárias para conclusão do meu trabalho.

E finalmente, meu muito obrigada ao The Natural History Museum de Londres, por ter cedido quatro de seus meteoritos mais importantes para o desenvolvimento da minha dissertação de mestrado e, agora, para a conclusão da minha tese de doutorado.

A todos, o meu muito obrigada!

"Gosto das cores, das flores, das estrelas, do verde das árvores, gosto de observar. A beleza da vida se esconde por ali, e por mais uma infinidade de lugares, basta saber e, principalmente, basta querer enxergar."

Clarice Lispector

Resumo

TOSI, Amanda Araujo. Utilização da catodoluminescência acoplada à microssonda eletrônica como um novo método analítico na classificação petrológica de meteoritos condríticos. Rio de Janeiro, 2021, 181 f.

Tese de Doutorado submetida ao Programa de Pós-graduação em Geologia, Instituto de Geociências, da Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, como requisito disciplinar.

Orientadores Acadêmicos: Maria Elizabeth Zucolotto Julio Cezar Mendes

A classificação dos meteoritos começou no século XIX. Porém, apenas evoluiu significativamente na década de 1960 com o surgimento de técnicas analíticas que possibilitaram conhecer melhor a composição química e estrutural dos minerais que compõem esses corpos. Umas dessas técnicas, a Microssonda Eletrônica, teve um papel fundamental na descoberta de novos minerais, inclusive alguns encontrados somente em meteoritos, cuja análise química mais complexa permitiu separá-los em diferentes grupos de classificação. Além disso, a análise textural através das imagens eletrônicas permitiu expandir ainda mais o conhecimento sobre a evolução dos diversos tipos petrográficos hoje existentes. Dentro deste universo de resultados extraídos dos microscópios eletrônicos, também há uma resposta muito importante para a classificação dos meteoritos, a catodoluminescência. Até os dias atuais, a resposta luminescente dos meteoritos era observada apenas através de um dispositivo de emissão de raio catódico acoplado a um microscópio ótico, onde é possível observar diretamente as cores reais. Contudo, é comum encontrar um detector de catodoluminescência acoplado em microscópios eletrônicos, sendo a maioria composta por um sistema pancromático, ou seja, não emite cores, apenas tons de cinza. A fim de relacionar as duas técnicas e observar cores no sistema eletrônico, filtros RGB são utilizados para investigar as condições analíticas mais adequadas e, assim, garantir que todas as cores sejam observadas, inclusive as que são importantes na classificação dos meteoritos. O foco principal desse trabalho é viabilizar outra metodologia para a obtenção da catodoluminescência por meio da Microssonda Eletrônica, além de poder agregar mais este resultado aos demais já obtidos no processo classificatório de novos meteoritos quando encontrados.

Palavras-chave: meteoritos; catodoluminescência; microssonda eletrônica.

Abstract

TOSI, Amanda Araujo. Use of cathodoluminescence coupled to electronic microprobe as a new analytical method in the petrological classification of chondritic meteorites. Rio de Janeiro, 2021, 181 f.

Tese de Doutorado submetida ao Programa de Pós-graduação em Geologia, Instituto de Geociências, da Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, como requisito disciplinar.

Orientadores Acadêmicos: Maria Elizabeth Zucolotto Julio Cezar Mendes

The classification of meteorites began in the nineteenth century, but only in the 1960s it was improved due to the emergence of analytical techniques that made it possible to better understand the chemical and structural composition of the minerals that make up these bodies. One of these techniques, the Electronic Microprobe, played a fundamental role in the discovery of new minerals, including some found only in meteorites, and more complex chemical analyses allowed the separation into different classification groups. In addition, textural analysis using electronic images allowed for further expansion of knowledge about the evolution of the various petrographic types that exist today. Within this universe of results extracted from electron microscopes, there is also a very important aspect for the classification of meteorites, the cathodoluminescence response. Until today, the luminescent response of meteorites was observed only through a cathode ray emission device coupled to an optical microscope, in which is possible to directly observe the real colors related to the cathode emission. However, it is common to find a cathodoluminescence detector coupled in electron microscopes, with most of them composed of a panchromatic system that does not emit colors, only shades of gray. In order to relate the two techniques and observe colors in the electronic system, RGB filters are used and, in this study, the most appropriate analytical conditions are investigated to ensure that all colors are observed, including those that are important in the classification of meteorites. The main focus of this work is to enable another methodology to obtain cathodoluminescence through the Electronic Microprobe and add this result to the others already obtained in the classification process of new meteorites when they are found.

Keywords: meteorites; cathodoluminescence; electron microprobe.

Lista de Figuras

- Figura 1: Utilização do *software* Maxim DL 5 para obter imagens coloridas através da opção Combinação de Cores. As imagens obtidas pelos 4 filtros RGB na CL-EPMA são somadas e neste programa é possível atribuir uma razão entre eles a fim de se aproximar da cor real obtida em CL-OM......14
- Figura 2: Esquema de formação de luminescência baseado nos três processos principais para geração de luminescência. Quando um material absorve energia, que pode ser na forma de luz, elétrons são movidos de um estado menos energético (*Ground State*) para um estado de maior energia (*Excited State*). Esta energia adicional é perdida quando o elétron retorna ao seu estado original por emissão de calor e/ou luminescência. Fonte: Fritsch & Rossman, 1987.....18
- Figura 3: Representação esquemática dos sinais gerados pelo bombardeamento de raios catódicos incidentes em uma amostra. Fonte: Boggs & Krinsley, 2006....20
- Figura 4: Espectro Eletromagnético contendo as diferentes radiações que variam desde os raios Gama mais energético até as ondas de Rádio menos energético. Valores de energia em comprimento de onda. Fonte: http://www.if.ufrgs.br/cref/camiladebom/Aulas/Pages/2.html.......20
- Figura 6: Esquema para ilustrar a diferença de energia existente entre a Banda de Valência e a Banda de Condução dos diferentes materiais. Nota-se que nos materiais condutores há uma sobreposição das bandas. Nos semicondutores, os elétrons precisam vencer uma barreira energética menor do que 4.5 eV, enquanto que os elétrons dos materiais isolantes precisam de energia maior do que 4.5 eV para poderem alcançar a BC. Fonte: Santos, 2013......24

- Figura 9: Representação esquemática do Espectrômetro para catodoluminescência. A captação do sinal de catodoluminescência é feita por um espelho parabólico que direciona o sinal para um detector monocromático. Fonte: Salh, 2011......29
- Figura 11: Representação esquemática do detector pancromático utilizado na EPMA JEOL-JXA8230. Os principais compartimentos descritos pelo frabricante são: 1) Lentes de Retransmissão; 2) Suporte para troca dos filtros RGB; 3) Detector PMT para sinal de CL; 4) Fonte de Alimentação de alta Tensão para contador PMT e contador de fótons; 5) Unidade de Contagem de fotóns e 6) *Switch box* que muda o sinal dos fótons em sinal de medição da EPMA. Fonte: Manual de Instrução da catodoluminescência Marca Jeol Modelo XM-Z09013TPCL......31

- Figura 21: Representação esquemática do processo resultante do bombardeamento de elétrons. As diferentes radiações emitidas são oriundas de diferentes profundidades contidas no volume de interação do feixe eletrônico com a amostra. Importante notar que os sinais da CL e dos raios X são emitidos das regiões mais profundas deste volume de interação. Fonte: Takakura *et al.*, 2001. 52

Figura 25: Esquema da classificação atual dos meteoritos. Fonte: Snelling, 2014...63

- Figura 27: Gráfico à esquerda mostrando a relação entre a percentagem de Fe metálico e FeO nas diferentes classes condríticas (E enstatita; C carbonáceo). À direita, tem-se o gráfico relacionando a percentagem em moles de fayalita (Fe-Olivina) e ferrossilita (Fe-Piroxênio) nos grupos de Condritos classificados de acordo com a quantdade de Fe em sua composição. Fonte: Snelling, 2014.....68

- Figura 34: CL-EPMA do meteorito NWA8276. a) RF= R1, G1, B1; b) RF = R35, G30, B20. (Condição Analítica: 15 keV, 7 nA, 2 mseg/pixel, 700 V)......89
- Figura 35: CL-EPMA do meteorito NWA8276. a) RF= R1, G1, B1; b) RF = R35, G30, B20. (Condição Analítica: 15 keV, 7 nA, 4 mseg/pixel, 700 V)......89
- Figura 36: CL-EPMA do meteorito NWA8276. a) RF= R1, G1, B1; b) RF = R35, G30, B20. (Condição Analítica: 20 keV, 7 nA, 4 mseg/pixel, 700V)......90
- Figura 38: CL-EPMA do meteorito Bishunpur emitindo as cores azul e vermelho nos mesmos côndrulos quando analisados através de CL-OM. Contudo, o verde foi pouco observado e a cor amarela não foi emitida na imagem a, no qual não foi aplicada a razão fotoelétrica. Na imagem b, utilizando a RF = R35, G30, B20, a cor amarela, importante na classificação, pode ser observada como sinal catodoluminescente. (Condição Analítica: 15 keV, 7 nA, 2 mseg/pixel, 700 V). 91
- Figura 39: CL-EPMA do meteorito Bishunpur. a) RF= R1, G1, B1; b) RF = R35, G30, B20 (Condição Analítica: 15 keV, 7 nA, 4 mseg/pixel, 700 V)......92
- Figura 40: CL-EPMA do meteorito Bishunpur. a) RF= R1, G1, B1; b) RF = R35, G30, B20. (Condição Analítica: 20 keV, 7 nA, 2 mseg/pixel, 700 V)......92
- Figura 42: CL-EPMA do côndrulo do meteorito Buritizal. a) RF= R1, G1, B1; b) RF = R35, G30, B20. (Condição Analítica: 15 keV, 7 nA, 2 mseg/pixel, 700 V).94

Figura 43: CL-EPMA do côndrulo do meteorito Buritizal. a) RF= R1, G1, B1; b) RF = R35, G30, B20. (Condição Analítica: 20 keV, 7 nA, 2 mseg/pixel, 700 V).94

Figura 44: CL-EPMA do meteorito Bishunpur. a) RF= R1, G1, B1; b) RF = R35, G30, B20 (Condição Analítica: 20 keV, 7 nA, 2 mseg/pixel, 1.000 V)......96

Figura 45: CL-EPMA do meteorito Bishunpur. a) RF= R1, G1, B1; b) RF = R35, G30, B20 (Condição Analítica: 20 keV, 7 nA, 2 mseg/pixel, 1.000 V)......97

- Figura 47: Em ordem, de cima para baixo, resumo dos resultados de catodoluminescência nos meteoritos Bishunpur, Chainpur, Mezo-Madaras e Hedjaz, com as respectivas técnicas analíticas. Os resultados de CL-OM e CL-EPMA do meteorito Hedjaz não foram realizados com a mesma lâmina.......100
- Figura 49: Côndrulo do meteorito Mezo-Madaras. a) CL-OM com as condições analíticas de 15 keV e 0,7 μA, exibindo a luminescência azul na mesostasis feldspática do côndrulo, a CL com as cores amarela e vermelha nos cristais de apatita nas bordas do côndrulo e olivina barrada rica em ferro sem emitir luminescência. b) CL-EPMA com as condições de 20 keV, 7 nA, 2 mseg/pixel, 1.000 V e sem Razão Fotoelétrica. c) CL-EPMA com as condições de 20 keV, 7 nA, 2 mseg/pixel, 1.000 V com Razão Fotoelétrica aplicada, onde a luminescência do fosfato é evidenciada, quando comparado ao resultado sem RF.

Lista de Tabelas

Tabela	1:	Relação	dos	meteoritos	disponibilizados	para	análise	de
catodoluminescência1						11		

- Tabela 3: Razão Fotoelétrica determinada a partir dos valores de Sensibilidade Radiante (*Radiant Sensitivity*) para as faixas de energia do vermelho, verde e azul do espectro eletromagnético, baseado no gráfico da figura 17, fornecida pela fabricante da fotomultiplicadora Hamamatsu modelo R955P.......44
- Tabela 5: Sistema de classificação dos Condritos desenvolvido por Van Schmus & Wood (1967), contendo os dez critérios originais utilizados para a criação dos seis tipos petrográficos. Modificações posteriores feitas por Sears & Dodd (1988); Brearley & Jones (1998); e Norton (2002). Fonte: Snelling, 2014.......66

xviii

Lista de Quadros

Quadro 1: Grupos de CL definidos em termos da catodoluminescência emitida pelos grãos minerais e pela mesostasis dos côndrulos. Fonte: DeHart *et al.*, 1992....75

Abreviaturas e Siglas

- µm: Micrômetro
- A: Ampère
- Cd: Candelas
- CL: Catodoluminescência
- CL-EPMA: Catodoluminescência em Microssonda Eletrônica
- CL-OM: Catodoluminescência em Microscópio Ótico
- EPMA: Electron Microprobe Micro Analyser (Microssonda Eletrônica)
- KeV: Quilo Elétron-Volt
- Lm: Lúmens
- mA: Miliampère
- mseg: Milissegundo
- nA: Nanoampère
- nm: Nanômetro
- PMT: Photomultiplier (Fotomultiplicadora)
- RF: Razão Fotoelétrica
- RGB: Red, Green, Blue (Vermelho, Verde, Azul)
- UFRGS: Universidade Federal do Rio Grande do Sul
- UFRJ: Universidade Federal do Rio de Janeiro
- UNESP: Universidade Estadual Paulista
- USP: Universidade de São Paulo
- WDS: *Wavelength Dispersive Spectroscopy* (Espectroscopia Dispersiva de Comprimento de Onda)

SUMÁRIO

	Resumoviii
	Abstractix
	Lista de Figurasx
	Lista de Tabelasxvii
	Lista de Quadrosxviii
	Abreviaturas e Siglasxix
	SUMÁRIOxx
1	INTRODUÇÃO1
	1.1 Justificativa5
	1.2 Objetivos9
	1.3 Material de Estudo10
	1.4 Metodologia11
	1.5 Estrutura e Organização da Tese15
2	CATODOLUMINESCÊNCIA17
	2.1 Definição17
	2.2 Geração da Catodoluminescência17
	2.3 A Teoria da emissão de Catodoluminescência21
	2.4 Catodoluminescência acoplada ao Microscópio Ótico25
	2.5 Catodoluminescência acoplada à Microssonda Eletrônica28

3	CONDIÇÕES PARA OBTENÇÃO DA CATADOLUMINESCÊNCIA32
	3.1 Por que utilizar filtros RGB para a construção de cores em sistemas pancromáticos?
	3.2 Como os sensores das câmeras CCD registram as cores?
	3.3 Como funcionam os tubos PMT e como registram as cores?
	3.4 A Influência da Fotomultiplicadora na Resposta de CL
	3.5 Razão Fotoelétrica para geração de imagens RGB42
	3.6 Intensidade da Catodoluminescência44
	3.7 Eficiência Luminosa Espectral48
	3.8 Condições Analíticas: A Influência da Tensão, Corrente e Diâmetro do
	Feixe no sinal de CL51
	3.8.1 TENSÃO DE ACELERAÇÃO51
	3.8.2 CORRENTE
	3.8.3 DIÂMETRO DO FEIXE58
	3.9 A Influência da Composição Química para Geração da CL59
4	METEORITOS61
	4.1 Meteoritos Condríticos64
	4.2 Condritos Ordinários67
	4.3 Condritos Ordinários Não-Equilibrados69
	4.4 Meteoritos Condríticos e suas Cores de Catodoluminescência70
	4.5 Metamorfismo Térmico e a Catodoluminescência nos Côndrulos74
	4.5.1 ÍNDICE DE CORES DE CL DOS METEORITOS
	4.5.2 OS MINERAIS E A CL DOS METEORITOS

5	RESULTADOS	80
	5.1 Simulação da Tensão de Aceleração	80
	5.2 Aplicação de Diferentes Condições Analíticas	86
	5.2.1 TENSÃO DO RAIO CATÓDICO, TEMPO DE ANÁLISE E RAZÃO	
	FOTOELÉTRICA	86
	5.2.2 TENSÃO DA FOTOMULTIPLICADORA E RAZÃO FOTOELÉTRICA	95
	5.3 Índice de Cor dos Meteoritos Condríticos	98
6	DISCUSSÃO	103
	6.1 Diâmetro do Feixe Eletrônico: 1 μm	104
	6.2 Corrente: 7 nA	105
	6.3 Tempo de Análise: 2 milissegundos/pixel	106
	6.4 Tensão de Aceleração: 20 keV	109
	6.4.1 SIMULADOR MONTE CARLO	109
	6.4.2 ANÁLISES EXPERIMENTAIS	.113
	6.5 Tensão da Fotomultiplicadora: 1.000 V	.113
	6.6 Razão Fotoelétrica: R35, G30, B20	.116
	6.7 Índice de Cor (IC)	.117
	6.7.1 RESULTADO QUANTITATIVO EM PIXELS	.117
	6.7.2 POR QUE UTILIZAR A RAZÃO DE PIXELS AZUL/VERMELHO?	120
	6.7.3 COMPARAÇÃO ENTRE OS VALORES DE IC	122
7	CONCLUSÃO	.127
8	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	132
	ANEXO A - METEORITO BISHUNPUR (LL 3.1)	.140
	ANEXO B - METEORITO CHAINPUR (LL 3.4)	.144

ANEXO C - METEORITO MEZO-MADARAS (L 3.7)	148
ANEXO D - METEORITO HEDJAZ (L 3.7 - 6)	152
ANEXO E - METEORITO SANTA FILOMENA (H 5 - 6)	156
ANEXO F - METEORITO ALFIANELLO (L6)	158

1 INTRODUÇÃO

A taxonomia dos meteoritos ao longo do último século, desde seu início com Gustav Rose do Museu Mineralógico de Berlin e Maskelyne do Museu Britânico em 1860 (Briceno, 2014), teve um aperfeiçoamento significativo, principalmente devido ao melhoramento das técnicas analíticas.

No início era possível apenas delimitar diferenças entre tais materiais oriundos do espaço através de suas características mais básicas, passíveis de serem vistas a olho nu. A primeira e mais básica classificação dos meteoritos feita por Rose foi dividi-los em rochosos e metálicos. Aos rochosos, uma segunda observação feita foi se havia a presença de côndrulos¹, onde os que apresentavam tal característica foi nomeado de condritos e os com ausência dessa textura, de não condritos. Maskelyne evoluiu essa classificação para sideritos (metálicos), aerólitos (rochosos) e siderólitos (metálico e rochoso) (Weisberg, 2006), uma vez que certos meteoritos apresentavam ambas as características de rochosos e metálicos. Dessa forma, a classificação inicial foi baseada unicamente na composição mineral e textura.

Gustav Tschermak, da Universidade de Viena, nos anos de 1872 e 1883 considerou em seus trabalhos a geminação, propriedades óticas e clivagem dos minerais como critérios importantes para classificar os meteoritos (Norton, 2002). Ele separou os meteoritos em três grupos rochosos e dois de ferro, contudo não os dividiu em condritos e não-condritos. Aristides Brezina, do Museu Natural de Viena,

¹ Côndrulos são frequentemente reconhecidos como objetos silicáticos, quase circulares, de tamanho milimétrico, formados basicamente de olivina e piroxênio e mesostasis feldspática (Zucolotto *et al.* 2013).

contribuiu adicionando a uma das classes de rochosos de Tschermak, que continha os condritos, subclasses baseadas na cor, textura, composição química e mineral, sendo o primeiro a introduzir o termo acondrito para os meteoritos sem côndrulos em sua textura (Briceno, 2014).

Farrington (1907), estudando os meteoritos metálicos, compostos basicamente de ferro e níquel, propôs a classificação baseada na estrutura e composição química dos minerais, onde, por exemplo, a presença de elementos com menor quantidade tornou-se importante na divisão dos grupos metálicos. George Prior, tomando como base os referidos trabalhos anteriores, desenvolveu um novo e compreensivo esquema de classificação publicado em seu trabalho de 1920, no qual foi utilizado por décadas posteriores. O principal legado de Prior foi estabelecer a intrínseca relação da quantidade de níquel nos minerais metálicos (Fe-Ni) e a quantidade de óxido de ferro nos silicatos magnesianos (olivina e piroxênio) dos meteoritos rochosos. Ou seja, a razão do óxido de ferro e magnésio nos silicatos varia diretamente com a quantidade de níquel da liga Fe-Ni, também presente nos meteoritos rochosos (Leonard, 1948).

Por quase cinquenta anos o esquema de Prior foi utilizado para classificação dos meteoritos. Ele perdurou até o trabalho de Mason (1967), onde os meteoritos foram divididos em grupos muito próximos à classificação atual. O grupo dos condritos englobava as classes da Enstatita, Bronzita, Hiperstênio e Carbonáceo. Os acondritos eram formados por classes como os Eucritos, Diogenitos, Howarditos, Angritos, Naklitos entre outros. Os metálicos com os Hexaedritos, Octaedritos e Ataxitos e os metálicos-rochosos com os Palasitos, Mesosideritos, Lodranito e Siderófilo. No mesmo ano, Van Schumus e Wood (1967) propuseram a divisão dos condritos em seis tipos petrográficos de acordo com o grau de recristalização e equilíbrio químico, proporcionado pelo metamorfismo termal experimentado por esses corpos.

Continuando na mesma década, no início de 1960, o método adotado nas análises químicas dos materiais geológicos e, consequentemente, também de materiais cósmicos, sofreu uma mudança significativa com o início da comercialização da Microssonda Eletrônica (EPMA - Electron Probe Micro-Analyser). Antes da aplicação de um microscópio eletrônico para tal fim, as análises químicas eram feitas através da separação dos minerais de suas rochas matriz e então analisadas por via úmida (McGeen & Keil, 2001). Diferentemente deste procedimento, as análises por EPMA são feitas sem destruição de amostras, com a preparação em lâminas delgadas e polidas, ou seja, os minerais são analisados in situ por um feixe eletrônico. Para dimensionar o impacto da EPMA na ciência meteorítica, no ano de 1962, 38 novos minerais foram identificados em meteoritos pela nova técnica. No trabalho de Rubin (1997), no qual ele lista a mineralogia dos meteoritos, esta quantidade de novos minerais passou a ser de aproximadamente 275. Tal revolução foi devido à participação significativa dos microscópios eletrônicos, juntamente com as técnicas de difração de raios X e microscópio petrográfico (Rubin, 1997), além do estudo dos isótopos de oxigênio na composição mineral (Weisberg, 2006). Como uma das consequências deste processo de aperfeiçoamento das técnicas analíticas, diversas contribuições foram dadas ao longo das últimas décadas, onde culminou com o refinamento do sistema de classificação dos meteoritos que se tem nos dias atuais.

Weisberg (2006) ilustrou o atual esquema de classificação dos meteoritos, onde é possível identificar facilmente todas as classes, clãs, grupos e subgrupos que foram criados para separar as diferenças de textura, composição mineral, composição química, que reflete diretamente na proveniência desses corpos, assim como eventos experimentados pelos mesmos.

Krot *et al.* (2014) é o trabalho mais atual publicado sobre a classificação dos meteoritos, onde não há modificação do esquema vigente, porém é possível encontrar uma compreensível descrição de cada grupo, sendo abordado os parâmetros de classificação. Nele os autores explicitam como a alta precisão nas análises de isótopos de oxigênio é importante para entender a relação genética entre os grupos de meteoritos. Rubin (2013) sugeriu, principalmente por meio das análises de isótopos, que os principais grupos de condritos se formaram em diferentes regiões do Sistema Solar primitivo, onde, por exemplo, as Enstatitas Condritos formaram-se perto do Sol e os Carbonáceos, com presença de matéria orgânica e água, formaram-se em regiões distantes do Sol, na borda externa do Sistema.

Como citado por Warren & Wasson (1979), Auguste Daubrée, um geólogo especialista em meteoritos, em seu trabalho de 1866 deduzia por analogia que os diferentes meteoritos eram oriundos de diferentes regiões de corpos planetários similares à Terra, ou seja, corpos que devido ao calor e pressão tiveram a diferenciação química como um dos processos de evolução. Através dessa analogia, ele sugeriu que o núcleo terrestre poderia ser formado por Fe-Ni, como os meteoritos metálicos, e o manto seria formado por silicatos ferromagnesianos, como os meteoritos condríticos rochosos. Hoje suas afirmações são confirmadas por modernas evidências geoquímicas e geofísicas, contudo neste período a crença vigente era que a Terra era uma enorme bola granítica.

Dessa maneira, pode-se notar a importância da classificação dos meteoritos no entendimento da formação dos corpos planetários, assim como o Sistema Solar e todo o universo. A viabilidade dessas descobertas é devido à evolução das técnicas analíticas, no qual é possível cada vez mais extrair informações fundamentais que norteiam a ciência meteorítica.

Assim, tendo em vista a evolução das técnicas analíticas para classificação dos meteoritos, realçadas acima, nesta tese serão apresentadas condições analíticas ideais e os resultados comparativos da emissão de catodoluminescência, por técnica de microscopia ótica e microssonda eletrônica, em meteoritos condríticos ordinários primitivos, a fim de continuar esse processo de evolução e possibilitar extrair mais informações úteis para a classificação dos mesmos.

1.1 Justificativa

Como já abordado anteriormente, a técnica de Microssonda Eletrônica foi de extrema importância para o desenvolvimento do estudo meteorítico e descoberta de novos minerais. Esta por sua vez é uma técnica no qual é possível extrair diversas informações a partir de um bombardeamento de elétrons sob a amostra devido à presença de detectores para os diferentes sinais emitidos.

A amostra ao ser alvejada emite sinais como os raios X característicos, elétrons secundários, elétrons retroespalhados, catodoluminescência, entre outros. Cada sinal é responsável por uma resposta específica, como por exemplo, os raios X, cuja detecção e quantificação determinam quais elementos químicos estão presentes nos minerais e sua respectiva quantidade. A catodoluminescência (CL)² é uma resposta dentro do espectro visível, no qual é possível detectar defeitos estruturais, assim como impurezas na estrutura mineral. Dependendo da composição química esse sinal luminoso varia ou até mesmo não é emitido.

O presente trabalho concentra-se neste tipo de sinal luminoso emitido por alguns grupos de meteoritos, pois ele ao longo da evolução da classificação tornouse uma importante ferramenta para refinar um determinado grupo de meteoritos condríticos, os chamados condritos ordinários não equilibrados. Esta nomenclatura é devido ao fato de tais condritos serem os mais comuns que chegam a Terra, por isso são chamados de ordinários, e não equilibrados quimicamente, por não terem sido submetidos a eventos de alta pressão e calor, preservando suas características primitivas desde o início da formação do Sistema Solar. Estes mesmos corpos, por não apresentarem água em sua composição, também não sofreram alteração aquosa ao longo dos anos desde sua formação, cuja datação é entre 4.5 e 4.6 bilhões de anos.

Na classificação petrográfica de Van Schmus & Wood (1967), dentre os seis tipos petrográficos dos condritos, baseado nos eventos aquosos e termais, tal grupo referido pertence ao tipo 3, o mais primitivo dentre todos os grupos de meteoritos. Os tipos 1 e 2 são condritos carbonáceos que apresentam água estrutural, responsável por alterações aquosas, já os tipos 4, 5 e 6 são condritos que tiveram mudanças na química e textura quando submetidos a temperaturas mais elevadas.

² Catodoluminescência é o fenômeno de emissão de luz quando um material é alvejado por um feixe de elétrons (raios catódicos). O comprimento de onda da luz emitida (radiação visível do espectro eletromagnético) é uma propriedade da composição e da estrutura cristalográfica (Akridge *et al.*, 2004). Este fenômeno catodoluminescente ocorre em materiais semicondutores e isolantes, sendo resultante de um conjunto de processos físicos após a excitação da amostra pelo feixe de elétrons em condição de vácuo.

Assim, o tipo 3 é o que mais se aproxima dos corpos formados ainda em um Sistema Solar primitivo.

Uma das contribuições para o atual sistema de classificação foi dada por Sears et al. (1980), que percebeu diferenças entre meteoritos classificados como tipo 3. Uma das técnicas empregadas para verificar tais diferenças foi а catodoluminescência, onde as cores emitidas variavam de acordo com a química mineral, como conseguência de eventos termais sutis que causaram metamorfismo nesses corpos. O metamorfismo termal presente nos meteoritos desse grupo concentra-se principalmente no equilíbrio químico dos minerais olivina e piroxênio presentes nos côndrulos e recristalização de feldspatos na matriz vítrea. Desse modo, o referido trabalho propôs a divisão do tipo 3 em dez subgrupos compreendidos entre 3.0 e 3.9. O primeiro seria para os meteoritos mais primitivos dentre todos, com uma química heterogênea e matriz que permeia os côndrulos em forma ainda vítrea. O tipo 3.9 seria a classificação para os meteoritos que sofreram leves mudanças em consequência de metamorfismo térmico, onde a matriz vítrea começou a recristalizar formando pequenos cristais de plagioclásio, e os minerais olivina e piroxênio já possuem um equilíbrio químico com um desvio médio percentual menor do que 5%. Assim, a sensibilidade da catodoluminescência se dá nessas mudanças químicas, que auxiliam na determinação de qual tipo petrográfico pertence o meteorito em estudo.

Para a observação da catodoluminescência emitida, foi primeiramente utilizado um aparato de emissão de feixe de elétrons sob vácuo, acoplado a um microscópio petrográfico, onde as cores podiam ser vistas através da ocular ou registrada em uma câmera fotográfica. Através dessa metodologia, foi desenvolvida este novo critério para a classificação de meteoritos condritos tipo 3, que até os dias atuais é empregada. Contudo, uma vez que microscópios eletrônicos como a EPMA possuem detectores de catodoluminescência, e o mesmo é responsável por emitir diversos resultados já utilizados na classificação dos meteoritos, o questionamento do porquê de não obter mais este resultado através de tal equipamento surgiu em um trabalho de classificação do meteorito Vicência, caído no Brasil em 2013, desenvolvido pelo Labsonda/UFRJ e publicado em Keil *et al.* (2015). O principal obstáculo foi a falta de cor em microscópios eletrônicos com detectores pancromáticos, cujas imagens são em tons de cinza.

Assim, uma metodologia específica para a observação das cores de catodoluminescência é necessária a fim de obter os mesmos resultados que seriam adquiridos por um microscópio ótico petrográfico. O princípio básico para essa metodologia é a utilização de filtros RGB (*Red*, *Green* e *Blue*) no caminho do sinal eletrônico até atingir o detector. As três imagens adquiridas separadamente são somadas através de um software de imagem e com isso é possível observar as cores. Na literatura, é possível encontrar alguns trabalhos que utilizam essa técnica, porém não existe nenhum trabalho de comparação com as imagens de cor real obtidas em microscópios óticos.

A dissertação de mestrado da presente autora teve como tema a comparação dos resultados de catodoluminescência dos meteoritos condríticos não equilibrados adquiridos por ambas as técnicas, microscópio ótico e eletrônico, onde problemas foram encontrados e algumas ressalvas feitas na simples aquisição com os filtros RGB e a interpolação das imagens. Ao longo do trabalho, algumas cores reais observadas em microscópio ótico não foram observadas através da EPMA. Tosi *et al.* (2018) evidenciam que se a condição analítica de tensão e corrente elétrica não for adequada, alguns sinais são suprimidos e algumas cores não são observadas,

8

cuja informação é essencial para a classificação. Outra variante que se mostrou importante foi o uso de uma razão entre as imagens R, G e B, no gual foi dado o nome de Razão Fotoelétrica (RF). A formação de imagens com "cores luminescentes reais" geradas em microscópios eletrônicos, com uso de uma fotomultiplicadora para transformação de sinal luminoso em elétrico, necessita de uma razão entre as imagens R, G e B no processo de mesclagem para garantia de que todas as cores estão sendo observadas. Isto porque, quando utilizada uma fotomultiplicadora como detector de sinal CL, há diferença de eficiência quântica em diferentes comprimentos de onda, como no caso das diferentes bandas de energia dos filtros RGB. Por esta razão, estabelecer a condição analítica ideal, assim como a razão fotoelétrica para mesclagem das imagens, é fundamental para a criação de utilização de microscópios eletrônicos na um protocolo de análise de catodoluminescência dos meteoritos e seu uso na classificação dos mesmos.

1.2 Objetivos

O objetivo principal do presente trabalho é confirmar ou aprimorar as condições analíticas para a aquisição de resposta catodoluminescente com cores reais a partir de microscópios eletrônicos. Como já foi exposto anteriormente, estabelecer critérios de análise de CL é fundamental para a garantia de observação de todos os sinais luminescentes.

Uma vez estabelecido esses critérios, o objetivo é adquirir imagens coloridas de CL, a partir da Microssonda Eletrônica, utilizando meteoritos de diversos grupos da classificação, no qual emitem tal resposta luminescente ao ser alvejado por um feixe eletrônico.

Dessa forma, o trabalho se concentrará em tornar esses dados adquiridos em critério para a classificação dos meteoritos a partir da catodoluminescência acoplada em microscópios eletrônicos. Isso viabilizará a aquisição de mais este dado analítico através de um equipamento que já é extremamente essencial para tal classificação.

Ao final de todo o trabalho, o objetivo será disponibilizar todos os resultados e imagens de CL-EPMA dos meteoritos em um banco de dados online e de livre acesso, a fim de tornar viável a utilização da nova técnica de CL-EPMA na classificação de novos meteoritos. Consequentemente, este trabalho facilitará todo este processo classificatório devido a maior disponibilidade de informações, muitas vezes dispersas em diferentes artigos e de acesso restrito.

1.3 Material de Estudo

O material utilizado para o desenvolvimento do presente trabalho de doutorado são meteoritos pertencentes a diferentes grupos na classificação vigente, cujo principal critério de escolha é apresentar catodoluminescência como resposta a um feixe de elétrons incidente. Uma parte dos meteoritos que serão estudados é proveniente da coleção do Museu Nacional, salva do incêndio que ocorreu em 2018 por estarem no Labsonda/IGEO/UFRJ, enquanto outras amostras são doações de colecionadores em vista da perda de meteoritos devido ao incêndio. Outros quatro meteoritos já estudados na dissertação de mestrado da autora, emprestados pelo Museu de História Natural de Londres, também fazem parte das amostras o estudo. Abaixo se encontra a lista dos meteoritos escolhidos para o estudo e confecção do banco de dados online para auxiliar na classificação dos novos meteoritos (Tabela 1).

METEORITOS				
NOME	Classificação Petrográfica			
NWA 8276	L 3.00			
BISHUNPUR	LL 3.15			
BURITIZAL	LL 3.2			
CHAINPUR	LL 3.4			
MEZO-MADARAS	L 3.7			
HEDJAZ	L 3.7 - 6			
SANTA FILOMENA	H 5 -6			
ALFIANELLO	L 6			

Tabela 1: Relação dos meteoritos disponibilizados para análise de catodoluminescência.

1.4 Metodologia

As primeiras análises de catodoluminescência em microscópio ótico (CL-OM) foram feitas no Centro de Tecnologia Mineral (CETEM), utilizando o equipamento da marca ZEISS modelo AXIO IMAGER 2, com a fonte de raios catódicos da marca CITL modelo MK5-2 e câmera da marca ZEISS modelo AXIOCAM HRc, para registro das imagens obtidas e salvas como arquivo digital. As condições analíticas foram aceleração dos raios catódicos com aproximadamente 15 keV e corrente com aproximadamente 0,7 mA (*cf.* Akridge *et al.*, 2004).

As lâminas foram analisadas de forma a cobrir toda a área que continha o meteorito, porém foi necessária a obtenção de diversas imagens com o resultado da catodoluminescência nas diferentes regiões da amostra, pois a magnificação mínima do microscópio era de 50X, o que restringe o campo de visão a pequenas áreas. As imagens obtidas foram registradas através de uma câmera digital adaptada ao microscópio. Após a obtenção de CL em pequenas regiões do meteorito, as mesmas foram unificadas, criando um mosaico, de maneira a formar uma única imagem com o resultado de catodoluminescência de toda a amostra, possibilitando evidenciar as diversas cores emitidas. Os programas de imagem utilizados foram ADOBE-BRIDGE

CS6-64bit para agrupar as fotos e ADOBE-PHOTOSHOP CS6-64bit para finalizar o tratamento da imagem.

Os mesmos meteoritos foram submetidos à análise de CL-EPMA no LABSONDA-UFRJ, após as análises em Microscópio Ótico. A Microssonda Eletrônica é da marca JEOL modelo JXA8230, o sistema pancromático de catodoluminescência é JEOL modelo XM-Z09013TPCL e o detector de sinal luminescente é uma fotomulplicadora modelo R955P da marca HAMAMATSU. Após as simulações de tensão do feixe eletrônico realizados no Simulador Monte Carlo, as análises experimentais foram variando algumas condições analíticas, como a aceleração dos raios catódicos com 15 e 20 keV, corrente de 7 nA, tempo de leitura de 2 e 4 mseg/pixel e tensão da fotomultiplicadora com 700 e 1.000 V.

No Simulador Monte Carlo (*software* CASINO versão 2.51) foram realizadas simulações de interação feixe amostra com quatro valores de tensão de feixe eletrônico: 10, 15, 20 e 25 keV, tendo um condrito ordinário do grupo H como padrão de substrato (por ter uma densidade média mais elevada - 3,56 g/cm³ - quando comparado aos outros grupos L e LL). Além desses parâmetros, as condições básicas aplicadas foram as seguintes: *Tilt* (ângulo de incidência do feixe primário) = 0; *Beam Radius* (raio do feixe) = 500 nm; *n*^o *of electrons* = 100.000; e a distribuição dos elétrons seguindo o modelo *Kanaya Okayama*. Os demais parâmetros seguiram o *default* (padrão) do programa.

Devido ao resultado da CL-EPMA ser pancromático, assim como qualquer imagem obtida em microscópio eletrônico, para obter as cores das diferentes faixas de energia do visível no espectro eletromagnético foi preciso executar três análises separadamente em cada meteorito, utilizando os filtros RGB da marca ASTRONOMIK modelo Typ 2C. O filtro R (*Red*) é o que permite apenas a radiação eletromagnética do vermelho alcançar o detector (λ = 600-660 nm); o filtro G (*Green*) permite a passagem apenas dos comprimentos de onda do verde (λ = 460-640 nm); e o filtro B (*Blue*) permite a passagem da radiação compreendida no azul (λ = 380-540 nm).

Nesta primeira etapa de avaliação da melhor condição analítica em microscópio eletrônico, não foi necessário varrer toda a amostra na Microssonda Eletrônica. Dessa maneira, primeiramente foram escolhidas regiões na amostra que continham todas as cores importantes para a classificação dos meteoritos, como o vermelho, amarelo e azul, baseadas nas cores reais já obtidas em microscópio ótico.

As amostras escolhidas para este teste foram as mais primitivas dos condritos ordinários tipo 3, sendo elas o NWA8276 (3.00), o Bishunpur (3.15) e o meteorito Buritizal (3.2). Isto porque tais meteoritos são os tipos petrográficos que possuem todas as cores citadas anteriormente. Obtidos os resultados com os diferentes filtros, as imagens foram combinadas para gerar uma imagem RGB, com a finalidade de observar as cores de luminescência emitida pelos minerais. O *software* Maxim DL 5, o mesmo programa usado no campo da astrofotografia, foi utilizado para executar esta tarefa de somar as imagens RGB, no qual é possível definir uma razão entre as imagens R, G e B geradas por tais filtros (Figura 1).


Figura 1: Utilização do *software* Maxim DL 5 para obter imagens coloridas através da opção Combinação de Cores. As imagens obtidas pelos 3 filtros RGB na CL-EPMA são somadas e neste programa é possível atribuir uma razão entre eles a fim de se aproximar da cor real obtida em CL-OM.

A proporção aplicada em cada filtro, ou seja, a razão definida para os filtros RGB foi fixada em: R = 35, G = 30 e B = 20. A esta razão definida e aplicada na dissertação de mestrado da autora, deu-se o nome de Razão Fotoelétrica (RF), devido à resposta luminescente da fotomultiplicadora utilizada na EPMA ter uma máxima eficiência com filtro azul, enquanto a resposta em filtro vermelho é a menos intensa.

Após esta primeira etapa de definição da melhor condição analítica, foram realizadas análises em quatro meteoritos já estudados na literatura e na dissertação de mestrado da autora, tais como o Bishunpur, Chainpur, Hedjaz e Mezo-Madaras, cedidos pelo *The Natural History Museum*, de Londres. Nesta etapa foi necessário utilizar os resultados de CL-OM já obtidos anteriormente na dissertação, assim como realizar uma nova análise de CL-EPMA da amostra inteira, utilizando as condições analíticas pré-determinadas neste trabalho de tese.

A fim de classificar o recente meteorito brasileiro Santa Filomena, caído em 19 de agosto de 2020, o mesmo foi também analisado com tal condição analítica, assim como o meteorito Alfianello, amplamente conhecido na literatura como um tipo petrográfico 6. Todos os resultados de catodoluminescência obtidos na lâmina inteira foram submetidos à contagem de pixels vermelho, verde e azul, para fins de comparação e determinação do tipo petrográfico, através do Índice de Cores determinado por Akridge *et al.* (2004), utilizando o programa de imagem Photoshop. Dessa maneira, tal metodologia quantitativa possibilitou a aplicação da técnica CL-EPMA para tipos petrográficos mais metamorfizados termicamente.

1.5 Estrutura e Organização da Tese

A presente tese de doutorado desenvolve uma metodologia alternativa para a observação das cores de catodoluminescência emitidas por meteoritos primitivos, a partir de uma microssonda eletrônica. Assim, esta tese foi desenvolvida através da seguinte organização:

Capítulo 1: Resumo do desenvolvimento da taxonomia dos meteoritos, utilizando metodologias e equipamentos científicos que foram sendo aperfeiçoados ao longo do tempo, possibilitando o refinamento da classificação que temos nos dias atuais. Além disso, o capítulo apresenta a ideia e os objetivos do presente trabalho, com o intuito não só de explicitar ao leitor a possibilidade de se obter "cores reais" nas análises de catodoluminescência, como também a metodologia aplicada para a obtenção dessas cores através de um microscópio eletrônico. Ademais, a outra razão para a obtenção dessas cores é por elas serem fundamentais no estudo e classificação dos meteoritos primitivos;

Capítulo 2: Compreende os princípios básicos e os fatores que influenciam a geração de catodoluminescência em um determinado material, como nos meteoritos rochosos aqui estudados. Este capítulo também aborda as técnicas analíticas empregadas para obter os sinais luminescentes dos meteoritos, cujos equipamentos utilizados são basicamente uma fonte de raios catódicos acoplada a um Microscópio Ótico Petrográfico ou uma Microssonda Eletrônica, que possui uma fotomultiplicadora acoplada, na qual transforma sinal luminoso em eletrônico;

Capítulo 3: Explicação sobre as condições analíticas necessárias para a obtenção de catodoluminescência, assim como a descrição de como ocorre sua detecção através das fotomultiplicadoras utilizadas em microscópios eletrônicos;

Capítulo 4: Explicação sobre o que são meteoritos, sua origem, composição e como está organizada sua classificação;

Capítulo 5: Apresenta os resultados da simulação de tensão do raio catódico em meteoritos, através do simulador Monte Carlo. Neste capítulo também são mostrados os resultados da catodoluminescência em imagens, obtidos na EPMA com diferentes condições analíticas, assim como o resultado quantitativo através da contagem de pixels, no qual auxilia o processo de classificação dos meteoritos primitivos;

Capítulo 6: Desenvolvimento de toda discussão acerca dos resultados expostos no capítulo anterior;

Capítulo 7: Apresenta a conclusão feita após este trabalho de comparação;

Capítulo 8: Por fim, as referências citadas no corpo principal da presente tese.

2 CATODOLUMINESCÊNCIA

2.1 Definição

O termo luminescência, do latim *Lumen* = *luz* + *escence*, foi introduzido primeiramente em 1888 por Wiedemann (Nichols *et al.*, 1928 *apud* Pagel *et al.*, 2000). Assim, uma ampla variedade de processos induz diferentes tipos de luminescência, como, por exemplo, a termoluminescência, a fotoluminescência e a catodoluminescência, que são os fenômenos luminescentes mais estudados nos minerais (Pagel *et al.*, 2000).

Catodoluminescência (CL) é o fenômeno de emissão de luz quando um material é alvejado por um feixe de elétrons (raios catódicos). O comprimento de onda da luz emitida (radiação visível do espectro eletromagnético) é uma propriedade da composição e da estrutura cristalográfica (Akridge *et al.,* 2004). Este fenômeno catodoluminescente ocorre em materiais semicondutores e isolantes, sendo resultante de um conjunto de processos físicos após a excitação da amostra pelo feixe de elétrons em vácuo, como será visto a seguir.

2.2 Geração da Catodoluminescência

Embora seja extremamente difícil descrever o completo fenômeno de luminescência em detalhes, a propriedade luminescente é a transformação dos diversos tipos de energia em luz visível. Segundo Gotze & Kempe (2009), é possível descrever três processos principais para geração de luminescência, que são: (1) Absorção da energia de excitação e estimulação do sistema para um Estado Excitado;

(2) Transformação e/ou transferência da energia de excitação;

(3) Emissão da luz e o relaxamento do sistema para um estado não excitado, ou seja, *Estado Equilibrado*.

Na Figura 2 está ilustrado de forma simples e fácil o entendimento deste processo de formação de luminescência.



Figura 2: Esquema de formação de luminescência baseado nos três processos principais para geração de luminescência. Quando um material absorve energia, que pode ser na forma de luz, elétrons são movidos de um estado menos energético (*Ground State*) para um estado de maior energia (*Excited State*). Esta energia adicional é perdida quando o elétron retorna ao seu estado original por emissão de calor e/ou luminescência. Fonte: Fritsch & Rossman, 1987.

Segundo Pagel *et al.* (2000), esta interação de energia entre os elétrons do feixe e os elétrons do material bombardeado (amostra) pode se dar de duas maneiras: elasticamente e inelasticamente.

A <u>Dispersão Elástica</u> ocorre devido ao elétron do feixe interagir com o núcleo dos átomos da amostra, e neste tipo de interação a trajetória dos elétrons é alterada (sofre deflexão) sem uma perda significante de energia (Remond *et al.,* 2000). Isso ocorre porque existe uma grande diferença de massa entre o átomo e o elétron, sendo o primeiro muito maior. Dificilmente o núcleo muda de posição, enquanto os elétrons do feixe divergem ao atingirem a superfície do material. A estes elétrons direcionados para fora do material com energia conservada, dá-se o nome de Elétrons Retroespalhados (*BSE – Backscattered Electrons*) (Santos, 2013).

Na <u>Dispersão Inelástica</u>, a interação produz ionização dos átomos da amostra e, durante este evento, a energia do elétron incidente é transferida para o sólido (Pagel *et al.*, 2000). Como citado por Remond *et al.* (2000), diversos tipos de radiação são produzidos e emitidos devido à interação inelástica (Figura 3). As principais emissões devido a esta interação são os Elétrons Secundários (oriundos das camadas eletrônicas mais externas do átomo, também conhecidos como *SE* – *Secundary Electrons*), os raios X característicos e contínuos (radiação devido a transições eletrônicas nas camadas mais internas do átomo), os fônons (vibração dos átomos na estrutura) e fótons (produzidos pela transição de elétrons nas camadas atômicas mais externas, sendo compreendida entre os comprimentos de onda do Ultravioleta e Infravermelho no espectro eletromagnético) (Figura 4). Assim sendo, entende-se como catodoluminescência este processo de geração de fótons na faixa do visível, que ocorre devido à interação inelástica entre os elétrons e os átomos (Macrae *et al.*, 2005).



Figura 3: Representação esquemática dos sinais gerados pelo bombardeamento de raios catódicos incidentes em uma amostra. Fonte: Boggs & Krinsley, 2006.



Figura 4: Espectro Eletromagnético contendo as diferentes radiações que variam desde os raios Gama – mais energético – até as ondas de Rádio – menos energético. Valores de energia em comprimento de onda. Fonte: http://www.if.ufrgs.br/cref/camiladebom/Aulas/Pages/2.html

A emissão de catodoluminescência é causada por centros luminescentes existentes no material, podendo esses serem defeitos estruturais no arranjo cristalino ou elementos químicos presentes na estrutura, e que funcionam como ativadores de luminescência (Gotze, 2002). Desta forma, a luminescência gerada pelos raios catódicos incidentes na amostra pode ser dividida em dois tipos, de acordo com a natureza desses centros luminescentes: <u>Intrínseca</u> e <u>Extrínseca</u> (Santos, 2013).

De acordo com Gotze (2002), a natureza <u>intrínseca</u> de luminescência é característica da estrutura cristalina dos materiais e está relacionada com a presença de defeitos estruturais que podem ser oriundos da própria formação ou defeitos induzidos por radiação incidente nos materiais. Os principais defeitos são eletrônicos, associados ao rompimento de ligações químicas devido às vacâncias de elétrons ou átomos na estrutura. Já a natureza <u>extrínseca</u> é relacionada a impurezas contidas na rede cristalina, geralmente associadas a elementos traços. Com isso, Murfunin (1979), classificou cinco grupos distintos de centros luminescentes de acordo com a estrutura eletrônica, considerando sua origem, que são (Santos, 2013):

- Íons Metais de Transição: Mn²⁺, Cr³⁺, Fe³⁺
- Elementos Terras Raras: ETR^{2+/3+}
- Actinídeos: UO2²⁺
- Metais Pesados: Pb²⁺
- Centros de Vacância de Elétrons (*Electron Hole Centers*): S²⁻, O²⁻

2.3 A Teoria da emissão de Catodoluminescência

A Luminescência é produzida por elétrons que transitam entre diferentes níveis de energia. Ela pode ser produzida por uma transição banda-banda, transições de uma banda para um estado localizado, ou mesmo entre dois estados localizados em um cristal (Salh, 2011).

A catodoluminescência é o fenômeno de emissão de luz de um material semicondutor ou isolante quando impactada por elétrons de alta energia (Hinrichs R & Porcher, 2014), sendo este fenômeno luminescente explicado pela Teoria de Bandas. Como descreve Santos (2013), um sólido pode ser considerado como consistindo em um grande número de átomos inicialmente separados uns dos outros, que posteriormente foram agrupados e ligados para formar um arranjo atômico ordenado. Num átomo individual os elétrons encontram-se distribuídos nas camadas (K, L, M, N, O, P e Q), onde a Física Quântica define que um elétron em um átomo pode assumir níveis discretos de energia, "saltando" de um nível para outro de forma não linear, e tais camadas formam um conjunto desses níveis energéticos. Em distâncias relativamente elevadas, cada átomo tem níveis de energia e configuração eletrônica próximos aos de um átomo isolado. No entanto, quando vários átomos se aproximam para formar um sólido, as interações entre eles são significativas e os níveis discretos de energia existentes são perturbados. O que ocorre nesta influência energética é principalmente a quebra da degenerescência de níveis de energia, onde estes se desdobram em outros níveis com energias diferentes.

Dessa forma, baseado no princípio de exclusão de Pauli (dois elétrons em um sólido não podem ter estados de energia idênticos) e considerando que um sólido possui 6,023x10²³ átomos/mol, esta aproximação dos átomos faz com que todos os subníveis desdobrados formem grupos com diferenças ínfimas de energia entre si, que, por sua vez, por estarem tão próximos podem ser considerados <u>Bandas</u>. Assim, tais níveis discretos de energia para os elétrons do material podem ser divididos em bandas com níveis energéticos permitidos – Banda de Valência (BV) e Banda de Condução (BC) (Figura 5).

Entre a Banda de Valência e a Banda de Condução existe a *Band Gap* ou Zona Proibida (Remond *et al.,* 2000), pois nesta região os níveis de energia são proibidos. No caso dos condutores ocorre uma quase sobreposição das duas bandas. A diferença entre os semicondutores e isolantes é o tamanho da *Band Gap*, onde no caso dos isolantes esta zona proibida é maior, necessitando de mais energia para um elétron migrar da BV para a BC (Figura 6). Devido à presença de impurezas, a Zona Proibida pode conter as chamadas armadilhas (*trap*) – mais próxima da BC - ou centros de recombinação – mais próximo da BV, que por sua vez são níveis energéticos permitidos dentro desta região. Esses níveis energéticos podem ser devido às impurezas como também defeitos estruturais contidos na rede cristalina, que contribuem para que a energia a ser liberada pelos elétrons esteja dentro do visível do espectro eletromagnético.

Assim, quando os elétrons do feixe incidem sobre um sólido não condutor, fornecendo a energia necessária para promover transições eletrônicas, elétrons da amostra que se encontram inicialmente na banda de mais baixa energia - BV (banda que possui os elétrons disponíveis para ligação química) migram para a banda de mais alta energia – BC. Porém, este estado excitado dos elétrons não é estável e eles tendem a decair diretamente para a BV ou ficar aprisionados certo tempo em algum dos níveis energéticos dentro da zona proibida.



Figura 5: Esquema para ilustrar a formação das bandas a partir dos subníveis atômicos, usando o exemplo de um metal. Em um átomo isolado os subníveis se encontram em seus estados energéticos iniciais, onde o elétron necessita de uma dada energia para alcançar um nível energético mais elevado. Quando quatro desses átomos se aproximam, os níveis de energia iniciais mudam e se tornam mais próximos. Formado um sólido a partir de infinitos átomos, tais níveis discretos de energia encontram-se tão próximos que podem ser consideradas bandas, por onde os elétrons livres do material transitam. Nesta figura é dado o exemplo de um metal, onde as duas bandas formadas se sobrepõem e os elétrons se movimentam livremente, isso são considerados condutores. Fonte: por http://www.webexhibits.org/causesofcolor/9.html



Figura 6: Esquema para ilustrar a diferença de energia existente entre a Banda de Valência e a Banda de Condução dos diferentes materiais. Nota-se que nos materiais condutores há uma sobreposição das bandas. Nos semicondutores, os elétrons precisam vencer uma barreira energética menor do que 4.5 eV, enquanto que os elétrons dos materiais isolantes precisam de energia maior do que 4.5 eV para poderem alcançar a BC. Fonte: Santos, 2013.

Quando a luminescência é intrínseca do material, os elétrons da BV que recebem a energia do raio catódico migram diretamente para a BC e ao retornar ao seu estado inicial, seu caminho se faz diretamente para a BV, ocorrendo assim uma

transição banda-banda (Figura 7a). Quando a luminescência provém de outros fatores extrínsecos, que introduzem níveis de energia localizados na Zona Proibida, há diversas formas de recombinação, podendo ocorrer as transições banda-estado localizado (Figura 7b-e) ou entre dois estados localizados (Figura 7f). Dessa maneira, a figura 7 ilustra todas essas possíveis transições eletrônicas, no qual é gerada a catodoluminescência, de forma simples e ilustrativa para melhor compreensão deste processo.



Figura 7: Mecanismos para geração da catodoluminescência devido a processos de recombinação em semicondutores e isolantes: (a) recombinação direta de banda para banda; (b-e) recombinação com vários estados na banda proibida, levando a uma catodoluminescência extrínseca; (f) excitação e recombinação com níveis de energia de um defeito estrutural. Ea= nível receptor, Ed=nível doador. Fonte: Salh, 2011.

2.4 Catodoluminescência acoplada ao Microscópio Ótico.

Os primeiros sinais de catodoluminescência obtidos através da EPMA apresentaram restrições quanto à sua operacionalização, pois o feixe eletrônico obtido nos primeiros experimentos era da ordem de 300-400 µm de diâmetro, levando a uma severa limitação nas dimensões máximas das imagens de CL obtidas em microscópios eletrônicos (Remond *et al.,* 2000).

Foi então que Sippel (1965) descreveu o uso do Microscópio Petrográfico para obtenção do sinal luminescente de um carbonato como uma forma de superar a restrição imposta pela EPMA. Neste trabalho, o autor desenvolveu um sistema em que a amostra emite uma luminescência após ser bombardeada por feixe eletrônico desfocado, sinal este não produzido apenas pela incidência da luz branca ou luz polarizada do Microscópio Ótico. Nesta sua metodologia, ele utilizou uma fonte eletrônica de Cold-Cathode acoplada à platina do microscópio, onde se encontra a secção polida do seu carbonato, e observou que era possível obter imagens de CL em áreas maiores da amostra (10 a 15 mm), quando comparadas às áreas analisadas em EPMA, através apenas das lentes objetivas de pequeno aumento do microscópio petrográfico. Desta forma, foi desenvolvido o primeiro método analítico de CL em Microscópios Oticos e que é largamente utilizado nos dias atuais, pois, além da CL, os materiais geológicos podem ser observados através da Luz Refletida Transmitida alternativamente, além do seu baixo custo de aquisição e е operacionalização.

Atualmente existem dois modelos comercializáveis, que são os mais utilizados na obtenção de CL em Microscópios Óticos, o Technosyn e o Luminoscope (Boggs & Krinsley, 2006) (Figura 8). O primeiro pertence ao *Cambridge Image Technology Ltda.* (CITL), originalmente produzido pela empresa *Technosyn Ltda.*, que deu o nome para o seu sistema de obtenção da catodoluminescência. Este é o sistema acoplado ao microscópio petrográfico do Centro de Tecnologia Mineral (CETEM) e do laboratório multiusuário (MULTILAB/UERJ), onde foram realizadas algumas análises para o presente trabalho. O segundo sistema de obtenção de CL foi desenvolvido primeiramente pela empresa *Nuclide Corporation* e agora é produzido pela organização que leva o nome de seu modelo, *Luminoscope Corporation*.



Figura 8: Representação esquemática da vista transversal dos sistemas de obtenção da CL mais utilizados em Microscópio Petrográfico Ótico, Techosyn e Luminoscope. O sistema Technosyn é o utilizado no microscópio Petrográfico do CETEM. Fonte: Boggs & Krinsley, 2006.

Segundo Boggs & Krinsley (2006), ambos os modelos incluem câmara de vácuo, onde fica a amostra, platina que desloca a amostra nos eixos X-Y e um canhão de elétrons, que na maioria das vezes é composto pelo sistema de emissão *Cold-Cathode*. Neste sistema, os elétrons são emitidos constantemente a partir de uma alta tensão aplicada a um catodo (potencial negativo) em direção a um anodo com potencial positivo (aterramento), criando uma ddp (diferença de potencial) em um gás ionizado (Gotze *et al.,* 2012). No sistema Technosyn, o canhão de elétrons alveja a amostra que está sempre centralizada no eixo ótico do microscópio. Já o modelo Luminoscope utiliza deflectores magnéticos para controlar a direção do feixe.

2.5 Catodoluminescência acoplada à Microssonda Eletrônica

Como citam Remond *et al.* (2000), o sinal de catodoluminescência adquirido a partir de um equipamento de EPMA foi obtido primeiramente em 1965 por Long & Agrell (1965), seguido por Goni & Remond (1969) e Remond (1977). As primeiras imagens obtidas por este aparato foram produzidas devido a um feixe eletrônico desfocado e estacionário, que bombardeou a superfície de uma amostra, onde o sinal luminoso da CL foi registrado como uma imagem fotográfica tirada através do Microscópio Ótico da EPMA.

Convencionalmente há algumas variedades de dispositivos para captar o sinal de catodoluminescência em Microscópios Eletrônicos. Um desses dispositivos é o Espectrômetro para catodoluminescência, que permite a obtenção de um espectro de CL de acordo com os sinais produzidos e imagens de CL num valor específico de comprimento de onda (Takakura et al., 2001). Neste sistema é colocado um espelho parabólico em frente à entrada de sinal do espectrômetro, a fim de aumentar a eficiência de captação de luz (Salh, 2011). Esse espelho possui um orifício por onde passa o feixe eletrônico e atinge a amostra que produz radiação, que por sua vez atinge o espelho e é direcionada para o detector (Figura 9). O espectro de catodoluminescência varia entre 200 a 900 nm, ou seja, comprimentos de onda que radiações Ultravioleta Infravermelho abrangem as do ao no espectro eletromagnético, porém as cores emitidas pela CL só podem ser vistas como imagem quando o sinal emitido pelo material está compreendido na faixa do visível (350 a 800 nm).

Neste trabalho, o Microscópio Eletrônico utilizado foi uma EPMA Jeol-JXA8230, que dispõe de outro tipo de dispositivo para captar o sinal, e neste caso trata-se de um detector que utiliza o Sistema Pancromático de catodoluminescência. Neste sistema utilizado não há a separação das radiações com diferentes energias, uma vez que o detector pancromático captura a luz emitida pela amostra com todos os comprimentos de onda de uma só vez, sem distingui-los, diferente do sistema monocromático, descrito anteriormente (Reed, 2005).



Figura 9: Representação esquemática do Espectrômetro para catodoluminescência. A captação do sinal de catodoluminescência é feita por um espelho parabólico que direciona o sinal para um detector monocromático. Fonte: Salh, 2011.

Dessa maneira, não é possível a obtenção de um espectro de CL e também de uma imagem com as cores reais, como no sistema monocromático, do sinal de catodoluminescência. O que se obtém como resultado pelo sistema pancromático são imagens em tons de cinza ou pseudocores para representar os diferentes níveis de intensidade do sinal catodoluminescente.

As imagens pancromáticas de CL são obtidas usando uma fotomultiplicadora (PMT – *photomultiplier*) como um detector acoplado à coluna do Microscópio Eletrônico. Neste sistema existem dois modos de operação possíveis (Figura 10): No modo mais simples (Figura 10a), a janela de entrada de sinal do detector é colocada diretamente dentro do sistema com vácuo, localizado na coluna da EPMA. Uma alternativa para melhorar a captação da radiação que chega ao detector é a colocação de lentes de vidro que captam, concentram e retransmitem o sinal para o detector PMT (Figura 10b), que neste caso está fora da coluna evacuada (Remond *et al.,* 2000). Uma maneira de transformar o sinal pancromático em monocromático é a utilização de filtros com diferentes faixas de comprimentos de onda, no caso os filtros RGB, que são os filtros que compreendem cada um, respectivamente, a faixa de energia do vermelho (*Red*), verde (*Green*) e azul (*Blue*) do espectro eletromagnético. Quando as imagens obtidas com esses três filtros são combinadas, é possível obter uma imagem com as cores próximas às cores reais, como as obtidas pelo espectro de catodoluminescência (Reed, 2005). Este último é o modo operacional de obtenção de CL que está acoplado à EPMA referida anteriormente, utilizada no presente trabalho (Figura 11).



Figura 10: Representação esquemática dos principais modos de obtenção da catodoluminescência com o sistema pancromático. a) modo simples de coleta de CL, onde a janela do detector PMT está diretamente acoplada à coluna da EPMA. b) modo de detecção do sinal de CL com a presença de lentes de retransmissão, que concentram o sinal antes do mesmo chegar ao detector PMT. Fonte: Remond *et.al.*, 2000.



Figura 11: Representação esquemática do detector pancromático utilizado na EPMA JEOL-JXA8230. Os principais compartimentos descritos pelo frabricante são: 1) Lentes de Retransmissão; 2) Suporte para troca dos filtros RGB; 3) Detector PMT para sinal de CL; 4) Fonte de Alimentação de alta Tensão para contador PMT e contador de fótons; 5) Unidade de Contagem de fotóns e 6) *Switch box* que muda o sinal dos fótons em sinal de medição da EPMA. Fonte: Manual de Instrução da catodoluminescência Marca Jeol – Modelo XM-Z09013TPCL.

3 CONDIÇÕES PARA OBTENÇÃO DA CATADOLUMINESCÊNCIA

A seguir, serão abordados alguns parâmetros analíticos a serem adotados para obter o sinal de catodoluminescência, assim como algumas condições de otimização para obter melhores respostas luminescentes das amostras, no caso os meteoritos. Tais condições incluem entender como funcionam os detectores do sinal luminescente, quais as melhores condições de tensão, corrente e diâmetro do feixe de elétrons primários, assim como a utilização de filtros para a obtenção das cores e não só a intensidade da luz emitida.

3.1 Por que utilizar filtros RGB para a construção de cores em sistemas pancromáticos?

Primeiramente, a pergunta deve ser respondida do por que a escolha do sistema de cores RGB, uma vez que existem outros sistemas no mundo digital para obtenção de imagens coloridas. Como descrito no trabalho de De Carvalho *et al.* (2003), um princípio anunciado por Newton (1672), reafirmado por Young (1802) e verificado na prática, afirma que é possível recriar a sensação de qualquer cor misturando as quantidades apropriadas das três cores primárias: vermelho, verde e azul. Este efeito é denominado de visão tricromática. Uma imagem colorida que retrata uma cena como ela seria vista pelo homem pode ser obtida com um sistema de imagem que veja a mesma cena através de três filtros especiais na ordem: vermelho, verde e azul. Esse sistema produziria três imagens digitalmente separadas que poderiam ser reunidas como interpretação de uma única cor.

Outra explicação se dá pela forma como o olho humano enxerga a luz, os separa em diferentes faixas de energia e o cérebro processa essas informações para que possamos ver as cores. Resumidamente, as células da retina capazes de discriminar frequências luminosas (e, portanto, enxergar cores) são os cones. O olho humano tem três tipos de cones; cada um deles possui substâncias fotorreceptoras com pico de sensibilidade em uma região do espectro (Figura 12). Alguns textos denominam os cones a partir da faixa espectral mais significativa de sensibilidade. Assim, os cones L, devido à frequência de ondas largas, são chamados de vermelhos, os de frequência média ou M são chamados de verde e os cones C são chamados de azul, por absorverem as ondas curtas da luz. Essa denominação é prática, mas pode induzir a erros, pois tais cones não são sensíveis somente a comprimentos de onda nessas faixas de cor. Por outro lado, de fato, as cores primárias (padrão RGB) estão intimamente relacionadas com a faixa de sensibilidade dos três cones (Scarince & Marineli, 2014).



Figura 12: Sensibilidade dos três tipos de cones no olho humano relacionada com as regiões do visível do espectro eletromagnético. As denominações são L para ondas Largas, M para ondas Médias e C para ondas Curtas. Fonte: Scarince e Marineli, 2014.

Contudo, quando sistemas artificiais são responsáveis a absorverem a luz e a transmitir a resposta em forma de cores, necessitam, dessa maneira, de mecanismos, como o sistema RGB para tal. Na maioria dos microscópios eletrônicos, o sistema mais comum para captação do sinal luminescente da amostra é a utilização de tubos fotomultiplicadores ou tubos PMT, da abreviação do seu termo em inglês (*photomultiplier*), como detectores da catodoluminescência. A luminescência registrada em microscópios óticos é geralmente feita através de câmeras digitais acopladas, que possuem um sensor CCD (dispositivo de carga acoplada – *charge-couplet device*), que registra a intensidade de luz emitida pelo material. Em ambos os sistemas de detecção da luz, onde há a transformação do sinal luminescente para eletrônico e sua posterior amplificação, não existe a priori o registro de cores, apenas a intensidade de luz que se dá através do brilho da imagem final com variações de tom entre preto, branco e cinza.

Para registrar as cores reais, vistas por um observador através da ocular de um microscópio ótico, as câmeras digitais utilizam os dispositivos CCD que possuem um filtro das cores primárias RGB sob seus fotossensores. Dessa maneira, o dispositivo consegue distinguir as diferentes faixas de energia existente na luz incidente e formar a imagem colorida por processamento dos dados. Da mesma forma, a resposta que sai dos tubos PMT é pancromática, ou seja, a imagem adquirida é em tons de cinza, ao menos que seja utilizado filtros RGB antes da luz atingir o detector. O funcionamento básico desses dois sistemas e como eles formam as cores serão vistos a seguir.

3.2 Como os sensores das câmeras CCD registram as cores?

Assim como algumas câmeras fotográficas digitais, certos microscópios óticos também possuem câmeras acopladas que possuem um dispositivo CCD, a fim de

34

registrar as imagens vistas através da ocular dos microscópios. Este sensor de imagem nada mais é do que um sensor que recebe luz através de suas lentes e as converte em sinais elétricos (De Carvalho *et al.*, 2003), sendo desta maneira um conversor de sinal analógico (luz) para sinal digital (elétrons). Este dispositivo é composto por milhões de fotodiodos³, geralmente de silício, acoplados em linhas, no qual esta configuração é capaz de detectar a luz advinda de diversas fontes e direções. Assim, através do efeito fotoelétrico, cada fotodiodo de silício converte o sinal luminoso em elétrico, que por sua vez será responsável pela formação de um pixel da imagem final, ou seja, cada pixel corresponde a uma seção do sensor CCD (Figura 13).



Figura 13: Ilustração de um *chip* de CCD. Fonte: Site Olympus.

Contudo, a carga elétrica gerada é proporcional à intensidade de luz recebida, onde é possível obter imagens monocromáticas em preto e branco, cuja variação de intensidade é referente ao brilho, mas não é possível a detecção das cores. Para tal, os sensores CCD utilizam como mecanismo o Filtro Bayer (Figura 14), que é

³ Os fotodiodos são dispositivos com junção PN (p = positiva; n = negativa) que convertem sinais óticos em sinais elétricos. Seu funcionamento baseia-se no fato de que as ligações covalentes da amostra são ionizadas quando os fótons se chocam com a junção PN. Assim, são gerados pares elétron-vacância que facilitam a corrente elétrica das fotocorrentes produzidas (www.electronicshub.org).

composto por filtros vermelho, verde e azul intercalados como um tabuleiro de xadrez do tamanho dos pixels, e a memória da câmera recebe uma imagem que é formada pelo mosaico dessas três cores. Posteriormente, a máquina aplica um algoritmo capaz de estimar a cor ideal para cada pixel, sempre com base no nível de cor dos quadrados adjacentes (fonte: *website* Tecmundo).

Um detalhe importante na formação da imagem é que o Filtro Bayer é composto por 50% de filtro verde, ou seja, em cada área quadrada de quatro pixels existem dois pixels verdes, um vermelho e um azul, isto porque os olhos humanos são mais sensíveis aos comprimentos de onda referentes à cor verde no espectro visível (Selek, 2016). Ao final deste processo, é possível obter as imagens coloridas, semelhante à sensação das cores detectadas pela visão humana. Quando as imagens obtidas são processadas em softwares específicos, esses sinais elétricos podem ser analisados para prover uma interpretação quantitativa dos sinais, como, por exemplo, a contagem de pixels para as cores primárias do sistema RGB.



Figura 14: Filtro Bayer sob o sensor CCD utilizando o sistema de cores primárias RGB para geração de imagens coloridas. Fonte: Selek (2016).

3.3 Como funcionam os tubos PMT e como registram as cores?

O que ocorre resumidamente no processo de produção e detecção da luz em microscópios eletrônicos (no caso a catodoluminescência) é que quando o feixe de

elétrons primários atinge a amostra, gerando a emissão de fótons como um dos sinais, tal radiação atinge o tubo PMT e ocorre neste momento o que se conhece como efeito fotoelétrico, onde um quantum de luz absorvida causa a emissão de elétrons que saem da estrutura de um material. Dessa maneira, como descreve Quinn (2006), os fótons atingem o primeiro estágio do tubo - o fotocatodo⁴ - que por sua vez emite os fotoelétrons⁵. Em seguida, esses primeiros fotoelétrons são direcionados para uma sequência de dinodos⁶ responsáveis por amplificar o sinal eletrônico através do processo de emissão secundária de elétrons. Essa amplificação do sinal ocorre em proporção a diferença de tensão mantida através dos dinodos, onde a entrada é a catodo e a saída do sinal o anodo. Esse efeito em cascata está ilustrado na figura 15 pelo aumento do número de fotoelétrons (setas) em cada dinodo. Dessa maneira, os fotoelétrons amplificados geram pulsos elétricos que podem ser contados, produzindo uma medição de fótons por segundo. Este método de detecção é chamado de "contagem de fótons". Se o número de pulsos fotoelétrons da PMT torna-se muito grande para detectar individualmente, uma média de fotocorrente pode ser medida (Figura 16). O fluxo de fótons pode ser calculado a partir da Sensibilidade Radiante (A/W) da PMT, que será visto a seguir. O resultado final como imagem eletrônica se dá quando os fotoelétrons amplificados chegam ao anodo do tubo gerando uma corrente elétrica, que é convertida em uma

⁴ Fotocatodo, localizado na entrada de sinal de uma fotomultiplicadora, converte a energia incidente luminosa em fotoelétrons. São geralmente formados por semicondutores compostos, que consistem em metais alcalinos com baixas funções de trabalho.

⁵ Fotoelétrons são os elétrons ejetados da fotocatodo a partir do efeito fotoelétrico.

⁶ Dinodo é um eletrodo em um tubo à vácuo que serve como multiplicador de elétrons por emissão secundária, amplificando o sinal original.

medida de tensão proporcional à intensidade da luz emitida por uma região da amostra, neste caso, uma área de um pixel da imagem.



Figura 15: À esquerda, a esquematização geral do funcionamento de um tudo fotomultiplicador (PMT). À direita, o tipo *Head-On* de PMT (marca Hamamatsu - modelo R995) acoplado na Microssonda Eletrônica. Fonte: Quinn, 2006.



Figura 16: a) Discreto pulso eletrônico de saída, medido como fótons/segundo; b) e c) Pulsos elétricos de saída sobrepostos, medidos como tensão da corrente elétrica ou por Sensibilidade Radiante em mA/W (*Radiant Sensitivity*). Fonte: Fabricante Hamamatsu.

Contudo, quando a luz emitida pela amostra chega ao detector PMT e sai como um sinal eletrônico, a referência dos diferentes comprimentos de onda relacionada às diferentes cores do espectro eletromagnético é perdida, pois toda a luz é convertida, mas não separada. Os tons de cinza da imagem final adquirida como resultado expressam onde existe mais ou menos intensidade de luz emitida, mas não a faixa de energia que ela compreende no espectro visível. Assim, como é possível ver a cor da catodoluminescência nesse sistema? A resposta é através dos filtros RGB colocados antes da entrada de luz no detector PMT, onde as imagens adquiridas separadamente são somadas para obter a imagem colorida no final e poder ser observada as cores da catodoluminescência emitida pelas amostras bombardeadas pelos elétrons do feixe primário.

3.4 A Influência da Fotomultiplicadora na Resposta de CL

Os detectores de luz são projetados para converter baixos níveis de sinal luminescente em sinal elétrico com uma amplitude razoável para evitar deterioração do sinal. Assim, para garantir uma alta qualidade no sinal, o detector deve obedecer a três principais quesitos (*cf.* Pichler & Ziegler, 2004):

- Alta Eficiência Quântica (*Quantum Efficiency*) para conseguir transformar o maior número possível de fótons em sinal eletrônico;
- Alta velocidade de leitura, pois em microscópios eletrônicos as imagens são feitas sob elevadas velocidades de varredura;
- Boa resolução de amplitude do sinal para, assim, obter alta resolução de energia. A amplitude é afetada pela eficiência quântica, o ganho interno nos diodos, e o ruído eletrônico.

A fotomultiplicadora acoplada na Microssonda Eletrônica, utilizada no presente estudo, é da marca Hamamatsu - modelo R955. De acordo com as especificações fornecidas no Handbook da fabricante (Tabela 2), o fotocatodo, localizado na entrada do sinal luminoso da PMT, é do tipo Multialkali (Sb-Na-K-Cs), possuindo uma alta sensibilidade sobre uma ampla resposta espectral, que varia desde o ultravioleta (~160 nm) até a região próxima ao infravermelho (~900 nm). A máxima eficiência encontra-se em 400 nm, referente à energia correspondente ao azul no espectro eletromagnético. O seu dinodo é do tipo Circular-Cage, como mostrado na figura 15, onde a tensão aplicada é distribuída entre seus nove dinodos, até a saída do sinal eletrônico pela janela de quartzo. A tensão máxima aplicada entre a catodo e o anodo da fotomultiplicadora é de 1.250 V.

Tabela 2: Especificações da fotomultiplicadora PMT R955. Em vermelho estão destacadas as principais características do modelo utilizado. Fonte: Fabricante Hamamatsu.

Parameter		Description / Value	Unit	Currie Code	-	Window	Luminous	Spectral Response				
Spectral R928		185 to 900	nm		Distancestroots			Spectral	Peak Wa		avelength	
response	R955	160 to 900	nm	(S number)	Material	Material	(Typ.)	Range	Radart 5	Sensitivity	Quarte	in Efficiency
Wavelength of maximum response		400	nm	Same 12		una -	(pAm)	(mm)	(mA/W)	(nm)	(%)	(mm)
Photocathode	Material	Multialkali		100M	Ca-l	MpF:	-	115 to 200	- 14	140	13	130
	Minimum effective area	8×24	mm	2005	Co-Te	Quartz	-	160 to 320	29	240	14	210
Window	R928	UV glass		200M	Cs-Te	MgFs	-	115 to 320	58	240	14	200
matorial	Boss	Quartz	-	400K	Blaikali	Boroslikate	95	500 to 650	- 58	420	27	300
Dynode	Chrushine	Circular case		400U	Blakali	UV	95	195 to 650	68	420	27	390
	Structure	Circular-cage	-	4006	Blaikali	Quartz	85	160 to 850	88	420	27	390
	Number of stages	9	-	401K	High tents blakel	Borosticate	40	300 to 650	51	375	17	375
Direct interelectrode capacitances	Anode to last dynode	Approx. 4	pF	500K (S-20)	Muttalkali	Borosilicate	150	300 to 850	64	420	20	375
	Anode to all other	A 8	pF	5000	Multakali	UV	150	185 to 850	64	420	25	290
	electrodes	Approx. 6		5005	Muttalkati	Ouartz	150	160 to 350	-64	420	25	280
Base		11-pin base	-	501K (5-25)	Muttakali	Borosticate	200 -	300 to 900	40	600	8	580
Weight		Approx. 45	g	502K	Muttakali	Borosilicato	230	300 to 900	68	420	20	390
Operating ambient temperature		-30 to +50	°C	7006 (5-1)	A2-0-Cz	Branciticida		and in state	- 6.6	805	0.58	740
Storage temperature		-30 to +50	°C	- Cesectie 2	GeAuPtCal		20	400 to 1200	190	695	45	540
Suitable socket		E678-11A (sold separately)		1-	GaAs/Cs)	-		380 to RRD	85	800	14	760
Suitable socket assembly		E717-63 (sold separately)		-	InP/InGaAsPICs	-	-	9501p 1400	21	1300	2.0	1000 to 1300
		E717-74 (sold separately)	25	-	InP/InGaAs(Cs)	-		950 to 1700	26	1500	2.0	1000 to 1550

O fotocatodo localizado no tubo PMT é responsável pela conversão dos fótons de luz em fotoelétrons, onde a eficiência de conversão, chamada de *Photocathode Sensitivity*, varia com o comprimento de onda da luz incidente. Essa relação entre o fotocatodo e o comprimento de onda da luz incidente é conhecida como Resposta Espectral Característica (*Spectral Response Characteristics*), expressa em termos de Sensibilidade Radiante (*Radiant Sensitivity* - S) e Eficiência Quântica (*Quantum Efficiency* - QE). No gráfico a seguir (Figura 17) é possível observar a diferença de resposta espectral para as diferentes faixas de energia.

<u>Sensibilidade Radiante (S):</u> é a corrente fotoelétrica (I) a partir do fotocatodo, dividida pela potência radiante incidente (L), ou também chamada de fluxo radiante incidente, em um dado λ , expressa em mA/W.

Equação 1:

$$S = \frac{I(mA)}{L(W)}$$

<u>Eficiência Quântica (QE)</u>: é o número de fotoelétrons emitidos a partir do fotocatodo, dividido pelo número de fótons incidentes, expressa em %. Seu valor pode ser obtido usando a seguinte equação, que relaciona essas duas variáveis:

Equação 2

$$QE = \frac{h \times c}{\lambda \times e} \times S = \frac{1240}{\lambda} \times S \times 100\%$$

h = Constante de Planck ($6,63x10^{-34}$ J.s)

c = velocidade da Luz (3,00x10⁸ m/s)

 $e = carga do elétron (1,6x10^{-19} C)$



Figura 17: Gráfico do *Quantum Efficiency* e *Cathode Radiant Sensitivity* da fotomultiplicadora Hamamatsu modelo R955P em função do comprimento de onda. Fonte: Fabricante Hamamatsu.

A figura 18 mostra a quantidade de transmissão do sinal luminoso que atravessa os filtros RGB - marca Astronomik, modelo L-RGB Typ 2c - utilizados nas análises de CL através da EPMA. Nota-se primeiramente que nesta passagem não existe 100% de eficiência, já sendo perdida parte do sinal original que sai da amostra. Baseado neste gráfico, o λ médio é ~450nm para o filtro azul, ~560nm para o filtro verde e ~640nm para o filtro vermelho. Considerando esses valores e aplicando na fórmula anterior de *QE*, tem-se respectivamente 22%, 13% e 7% de Eficiência Quântica para as faixas de energia do RGB, confirmados pelo gráfico da Figura 17.



Figura 18: Faixas de Comprimento de onda dos quatro filtros L-RGB da marca Astronomik modelo Typ 2c e a quantidade de transmissão de sinal de cada filtro. Fonte: Fabricante Astronomik.

3.5 Razão Fotoelétrica para geração de imagens RGB

Diante da influência da fotomulplicadora e dos filtros RGB na intensidade de CL, se faz necessário compensar essas perdas ao longo do processo. Como visto nas figuras 17 e 18, existe uma perda de sinal durante a passagem dos fótons pelos

filtros, assim como existe a perda durante a transformação da luz em sinal eletrônico.

Na figura 17, é possível verificar que a <u>Sensibilidade Radiante</u> e a <u>Eficiência</u> <u>Quântica</u> são diferentes para cada faixa de comprimentos de onda, como as faixas de energia referentes ao vermelho, verde e azul. Dessa maneira, a transformação de sinal CL após a passagem pela PMT é diferente para cada imagem gerada separadamente utilizando os filtros R, G e B, podendo interferir no resultado final. Baseando-se no gráfico da figura 18, é possível determinar de forma aproximada as faixas de energia de cada filtro RGB da marca Astronomik. Assim, o filtro azul permite que apenas os comprimentos de onda entre 380 a 540nm alcancem o detector. O filtro verde permite a passagem de comprimentos de onda compreendidos entre 460 a 640 nm, enquanto que o filtro vermelho permite a faixa compreendida entre 600 a 660 nm.

Tomando esses valores de comprimento de onda dos filtros RGB e analisando os valores da Sensibilidade Radiante da Catodo (*Cathodo Radiant Sensitivity*) da fotomultiplicadora nessas faixas, através do gráfico da figura 17, é possível observar a maior sensibilidade quando utilizado o filtro azul (~ 70 mA/W). A sensibilidade com o filtro verde é intermediária (~ 50 mA/W), contudo, quando utilizado o filtro vermelho, seu valor é menor (~40 mA/W).

Assim, a partir desses valores de *Radiant Sensitivity* para cada faixa de energia dos filtros, procurou-se achar uma razão que compensasse essas perdas de sinal luminescente. Dessa forma, procedeu-se com os cálculos a seguir, onde o mínimo múltiplo comum (MMC) foi encontrado, para então achar a razão, que passou a ser chamada de Razão Fotoelétrica (RF) (Tabela 3). Esta razão é aplicada quando as três imagens RGB são somadas para a obtenção da imagem colorida, visando

compensar as perdas de energia e garantir que todas as cores reais sejam observadas.

	Vermelho	Verde	Azul
Radiant Sensitity (S)	40	50	70
$\frac{S}{10}$	4	5	7
$\frac{1}{S}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{5}$	$\frac{1}{7}$
MMC	$\frac{35}{140}$	$\frac{28}{140}$	$\frac{20}{140}$
RF	35	28	20

Tabela 3: Razão Fotoelétrica determinada a partir dos valores de Sensibilidade Radiante (*Radiant Sensitivity*) para as faixas de energia do vermelho, verde e azul do espectro eletromagnético, baseado no gráfico da figura 17, fornecida pela fabricante da fotomultiplicadora Hamamatsu modelo R955P.

3.6 Intensidade da Catodoluminescência

Como pôde ser visto, a intensidade final do sinal da catodoluminescência não é a mesma emitida originalmente pelos minerais, isto porque ao longo do processo de aquisição e amplificação existem perdas e uma baixa eficiência da transformação do sinal luminoso em sinal eletrônico pelas PMTs. Contudo, a radiação total da CL formada durante um bombardeamento de elétrons em um material também não é 100% emitida, pois a mesma é produzida em uma dada profundidade da amostra e processos, como absorção, ocorrem antes da radiação atingir a superfície.

Dessa maneira, como descrevem Holt & Napchan (1994), para encontrar a intensidade de CL emitida por um material uma série de cálculos deve ser realizada.

Primeiramente, quando um material é atingido pelo feixe de elétrons primário, produzido pela tensão aplicada ao filamento de W, existe um número de pares elétrons-vacância (*h-e = hole - electron*) resultantes do processo de ionização durante a interação do feixe com elétrons dos átomos que compõem a amostra. Essa primeira interação é dada pela seguinte fórmula:

Equação 3

$$N_{(h-e)} = \frac{E_{(Z)}}{ei}$$

N = número de resultantes do par *h-e* formado em cada ponto de sinal de CL E = energia depositada pelo feixe de elétrons como uma função de profundidade de penetração do feixe (Z) ei = energia de formação do par *h-e*

Como foi visto anteriormente, essa interação entre o feixe e a amostra, no qual resulta a emissão de luz, é inelástica e a energia emitida é referente à diferença de energia entre a banda de valência e condução, chamada de *Band Gap* (Eg). Como existem vários mecanismos possíveis de perda de energia por espalhamento inelástico, a energia média necessária para produzir um par de elétron/vacância (h-e) é dada por (Remond *et al.,* 2000):

Equação 4

$$E_{(h-e)} = 2.8E_g + M_{ev}$$

 $E_{(h-e)}$ = energia necessária para produzir um par *h-e* E_g = diferença de energia entre a banda de valência e condução do átomo M = constante 0 < M < 1 eV.

O número de fótons (N_{ph}) produzidos como resultado da interação *h-e* e emitidos em direção à saída pela superfície, depende da probabilidade de recombinação radiativa (η_r) e é dada por:

$$N(ph) = N(h-e) \times \eta(r) \times \frac{1}{2}$$

Equação 5

Porém, parte dessa radiação, que foi produzida após a recombinação dos elétrons nas vacâncias formadas pelo feixe primário, é absorvida dentro do material antes de atingir a superfície e obedece a Lei de Lambert Beer para absorbância.

Equação 6

$$L_{(Z)} = Lo exp(-\alpha Z)$$

 L_0 = intensidade da radiação inicial

L(z) = intensidade da radiação remanescente após se propagar de uma profundidade Z até a superfície

α = coeficiente de absorção do material

Outro fenômeno interno que ocorre é quando um fluxo de fótons encontra um meio com uma mudança no índice de refração, onde parte da radiação é refletida e outra é refratada no meio (Clark, 1999). Assim, todo material possui um complexo índice de refração (m) descrita pela fórmula a seguir:

Equação 7

$$m = n - jK$$

n = parte real do índice de refração (a parte real é a razão entre a velocidade da luz no espaço livre e a velocidade da fase de uma onda eletromagnética no meio). K = coeficiente de extinção luminosa $j = (-1)^{1/2}$

O coeficiente de absorção (α) está relacionado com o complexo índice de refração do material através da seguinte equação:

Equação 8

$$\alpha = \frac{4\pi K}{\lambda}$$

K = coeficiente de extinção luminosa

λ = comprimento de onda da radiação (cor da CL)

O sinal de CL que é produzida na superfície livre da amostra sofre uma reflexão total, pois não há um meio para absorver ou refratar a radiação. Porém, a luz de CL produzida em uma dada profundidade (z) sofre uma reflexão interna,

descrita pela equação de Fresnel, que considera o índice de refração (m) e o coeficiente de extinção do meio de propagação do sinal:

Equação 9

$$R = \frac{(m-1)^2 + K^2}{(m+1)^2 + k^2}$$

É importante observar que as fórmulas descritas acima são para um dado comprimento de onda. Como afirma Clark (1999), em diferentes λ o coeficiente de absorção e o índice de refração são diferentes e a intensidade refletida observada irá variar. O coeficiente de absorção em função do comprimento de onda é um parâmetro fundamental que descreve a interação dos fótons com um material (Equação 8). O mesmo acontece com o índice de refração, mas geralmente varia menos que o coeficiente de absorção em função do comprimento de onda, especialmente em comprimentos de onda próximos do infravermelho.

Dessa maneira, como descreve Remond *et al.* (2000), a intensidade de catodoluminescência final (I_{CL}) refere-se a todos os fótons gerados em diferentes profundidades abaixo da superfície da amostra, que por sua vez interagem com a matriz de diferentes formas, antes de escaparem para o vácuo e atingir o detector. Essa intensidade é dada pela seguinte equação:

Equação 10

$$I_{CL} = \sum_{i} (\Omega/4\pi) F_A^i F_R^i F_I I_{gen}^i$$

 $(\Omega/4\pi)$ = ângulo no qual os fótons entram no detector

i = se refere a cada processo separado de geração de CL (elétron e fóton ótico) F_A = fator que considera a absorção de energia ao longo do caminho de escape F_R = fator que corrige a reflexão interna e a refração na superfície da amostra

 F_{I} = fator responsável por parâmetros instrumentais (coleta e eficiência de transmissão do sistema de detecção)

I_{gen} = Ó número total de fótons CL produzidos na amostra. É a soma dos fótons induzidos por elétrons (primário, retroespalhados e secundários) e fótons excitados por todas as outras formas de energia liberadas no sólido.

3.7 Eficiência Luminosa Espectral

Segundo Shea (1998), Luminância (L) é a medida do total de energia que sai de uma fonte de luz, emitida na região do visível no espectro eletromagnético, no qual a sensação subjetiva produzida por esta energia é chamada de brilho. A unidade de Luminância é candelas⁷ por metro quadrado (cd/m²) no Sistema Internacional de Unidades.

A Eficiência Luminosa (ε) é usada em geral para descrever a eficiência de uma amostra luminescente que foi excitada por uma fonte de energia capaz de produzir pares de vacâncias-elétrons (h-e) em sua estrutura e emitir sinais como a catodoluminescência. Ela é calculada através da razão da Luminância pela Potência do feixe de elétrons incidente na amostra, onde a unidade é expressa como lúmens⁸ por watts (Im/W). Ela pode ser obtida através da seguinte equação:

Equação 11

$$\varepsilon = \frac{\pi L \times A}{P}$$

 π = esse fator é incluído desde que a emissão da luminescência seja lambertiana*

A = área de excitação do feixe de elétrons (m^2)

P = potência do feixe de elétrons incidente (W)

^{*}o brilho aparente em uma superfície lambertiana (isotrópica) é o mesmo para um observador, independente do ângulo de visão.

⁷ Candela é a unidade de medida básica do Sistema Internacional de Unidades para a intensidade luminosa. Ela é definida a partir da potência irradiada por uma fonte luminosa em uma particular direção.

⁸ Lúmen é a unidade de medida de fluxo luminoso. Um lúmen é o fluxo luminoso emitido por um ponto luminoso com intensidade de 1 candela. É uma unidade padrão do Sistema Internacional de Unidades.

Após a produção do sinal luminoso na amostra, este é direcionado para um tubo PMT, onde a Sensibilidade Luminosa da Catodo (*Cathode Sensitivity*) é definida como a corrente de fotoelétrons, gerada pela fotocatodo, pela incidência de fluxo luminoso de uma lâmpada de tungstênio padrão, operada a uma temperatura de distribuição de 2.856 K, medida em lúmens. A tensão aplicada foi de 100 V entre a catodo (entrada do sinal) e todos os nove dinodos. Na mesma medida padrão, a Sensibilidade Luminosa do Anodo (*Anode Sensitivity*) é definida como a corrente de saída do ânodo por fluxo luminoso incidente na fotocatodo, porém com uma tensão aplicada de 1.000 V dividida igualmente entre o catodo e anodo, como especificado na figura 19 a seguir. A tabela 4 mostra os valores para a Sensibilidade Luminosa da Catodo e do Anodo para alguns comprimentos de onda, assim como o Quantum Efficiency da PMT R955, que possui seu maior valor de 29% em 220 nm (ultravioleta).

Electrode	к	Dy1	Dy2	Dy3	Dy4	Dy5	Dy6	Dy7	Dy8	Dy9	P
Distribution ratio		1	1	1	1	1	1	1	1	1 1	T

Figura 19: Distribuição da tensão aplicada na PMT entre o catodo (K) e o anodo (P), passando pelos dinodos que promovem a amplificação do sinal. Fonte: Fabricante Hamamatsu.
Parameter				R928, R928	P		Halt		
			Min.	Typ.	Max.	Min.	Typ.	Max.	Unit
	Quantum efficiency (at peak wavelength)		125	25.4 (at 260 nm)	274		29.0 (at 220 nm)	1	%
	Luminous ®		140	250		140	250	-	µA/im
	Radiant	at 194 nm		18	- 24	-	43	-	mA/W
Cathodo concitivity		at 254 nm	-	52	-	-	56		mA/W
Gauloue sensitivity		at 400 nm	-	74		-	74	-	mA/W
		at 633 nm		41			41		mA/W
		at 852 nm	-	3.5	- 1	-	3.5	-	mA/W
	Red/White ratio © Blue sensitivity index ®		0.2	0.3		0.2	0.3		-
			-	8	077	-	8		5.000
	Luminous ®		400	2500		400	2500		A/im
	Radiant	at 194 nm	-	1.8×105		-	4.3×10 ⁵	-	A/W
Anode sensitivity		at 254 nm	-	5.2×10 ⁵			5.6×10^{5}	-	A/W
		at 400 nm		7.4×10^{5}			7.4×10^{5}	-	A/W
		at 633 nm		4.1×10^{5}		-	4.1×10^{5}	-	A/W
	at 852 nm		-	3.5×104	-		3.5×10^{4}	-	A/W
Gain 10			1	1.0×10^{7}	-	-	1.0×10^{7}	-	-
Anode dark current (E) (After 30 min storage in darkness)			-	3	50	-	3	50	nA
Anode dark count (E) (for the R928P, R965P)			102	500	1000		500	1000	8-1
ENI (Equivalent Noise Input) [©]				1.3×10^{-16}		\rightarrow	1.3×10-56		W
1882-1-10-0000-0000-0000	Anode pulse rise time 8		_	2.2	-	_	2.2	-	ns
Time response ®	Electron transit time (1)		_	22			22		ns
	Transit time spread (TTS) @		-	1.2	-	-	1.2	-	ns

Tabela 4: Características da fotomultiplicadora R955 a 25 °C destacados em vermelho. Fonte: Fabricante Hamamatsu.

O mecanismo multiplicador de elétrons de um tubo PMT é projetado levando em consideração as trajetórias dos elétrons, de modo que eles sejam multiplicados eficientemente em cada estágio dos dinodos. Para isso, o material e a geometria dos dinodos são fatores importantes, pois promovem uma maior eficiência na coleta de sinal. Outro fator importante é a tensão aplicada ao tubo, pois se a tensão for baixa logo no primeiro dinodo (fotocatodo), o número de fotoelétrons produzidos será baixo e consequentemente a quantidade de elétrons secundários nos demais dinodos será baixa também, diminuindo assim a eficiência da coleta e a amplificação da corrente, chamada de Gain (ganho). O valor de Gain de uma PMT é simplesmente a razão entre a corrente de saída do ânodo e a corrente fotoelétrica do fotocatodo. Tomando os valores da tabela 3 em 400 nm para a fotomultiplicadora utilizada no presente trabalho, tem-se um ganho na ordem de 10⁷, quando aplicada uma tensão de 1.000 V à PMT, como pode ser observado na figura 20. Este valor de tensão é próximo ao valor máximo de 1.250 V, permitido pela fabricante Hamamatsu.

Equação 12

$$GAIN = \frac{AnodeSensitivity}{CathodoSensitivity} = \frac{74.10^{4}(A/W)}{74.10^{-3}(A/W)} = 10^{7}$$



Figura 20: Gráfico da relação da tensão aplicada (V) entre o catodo e anodo da PMT e o Gain na amplificação da corrente, durante a transformação do sinal luminoso em sinal eletrônico. Fonte: Fabricante Hamamatsu.

3.8 Condições Analíticas: A Influência da Tensão, Corrente e Diâmetro do Feixe no sinal de CL

3.8.1 TENSÃO DE ACELERAÇÃO

Quando os elétrons primários de um feixe alvejam uma amostra sólida, tais elétrons sofrem interações elásticas e inelásticas, como já mencionado, podendo haver perda ou não de energia, onde diferentes sinais são emitidos como radiação, dependendo de como ocorrem essas interações. A distribuição em profundidade da radiação gerada no processo é função da maneira como os elétrons são espalhados e absorvidos no interior da amostra, onde a penetração dos elétrons e sua difusão lateral aumentam com a tensão de aceleração e com a diminuição do número atômico.

Esses parâmetros são responsáveis pela formação de uma área de radiação logo abaixo da superfície da amostra (Figura 21), cuja extensão é função da energia dos elétrons incidentes (Gomes, 2015). Como pode ser visto na imagem, a catodoluminescência provém não só de uma região da superfície do material, mas de um volume de interação entre feixe eletrônico e amostra, superior ao volume de interação dos raios X.



Figura 21: Representação esquemática do processo resultante do bombardeamento de elétrons. As diferentes radiações emitidas são oriundas de diferentes profundidades contidas no volume de interação do feixe eletrônico com a amostra. Importante notar que os sinais da CL e dos raios X são emitidos das regiões mais profundas deste volume de interação. Fonte: Takakura *et al.*, 2001.

Esse volume de interação é uma região tridimensional complexa que depende de diversos fatores, porém, apesar dessa complexidade, há situações em que é necessário descrever este volume com um único parâmetro, chamado "faixa de elétrons (*electron range*), que representa a profundidade abaixo da superfície da amostra (R_{k0}) em µm, durante um evento de interação feixe-amostra, onde a densidade dos eventos de dispersão muda acentuadamente com a distância da área de impacto do feixe. Essa profundidade pode ser expressa pela seguinte equação desenvolvida por Kanaya & Okayama (1972), obtida em Goldstein *et al.* (2003):

$$R_{K0} = \frac{0.0276A}{(Z^{0.89}\rho)} E_0^{1.67}$$

 E_0 = energia primária do feixe de elétrons em keV A = peso atômico da amostra em g/mol ρ = densidade em g/cm³ Z = número atômico médio

0,0276 = constante. Para calcular o R_{k0} em nanômetros, a constante deve ser 27,6.

Para análises de Microssonda Eletrônica, em geral, as tensões variam de acordo com a amostra a ser analisada, no qual a mais comum é uma tensão de 15 keV. Como cita Gotze (2002), em análises de catodoluminescência essa tensão aplicada pode variar entre 10 e 20 keV, atingindo uma profundidade de excitação dos elétrons dos cristais da amostra entre 2 e 8 µm. Assim, a intensidade da CL é proporcional à tensão de aceleração e à densidade da corrente, mas é limitada devido à destruição da amostra sob bombardeamento de elétrons, por isso a importância de se aplicar uma tensão adequada. Os feixes com energias baixas fornecem uma imagem mais realista e detalhada somente da superfície, e muitas vezes podem reduzir a carga depositada em amostras isolantes, eliminando a necessidade de revestimento de metal. No entanto, em geral o desempenho das análises em baixas tensões de aceleração é sempre significativamente pior do que em energias mais altas (Goldstein *et al.,* 2003). O esquema a seguir (Figura 22) resume as vantagens e desvantagens de uma alta e baixa tensão de aceleração na formação de imagens eletrônicas.



Figura 22: Representação esquemática das vantagens e desvantagens de usar alta e baixa tensão de aceleração para obtenção de imagens eletrônicas. Fonte: A Guide to Scanning Microscope Observation (Jeol).

A excitação dos elétrons para geração da catodoluminescência não é muito sensível à tensão de aceleração do feixe, por esta razão é vantajoso usar um valor relativamente alto (pelo menos 20 kV), pois isso permite que os elétrons primários penetrem na camada superficial que pode estar danificada e não luminescente (Reed, 2005). Enquanto isso, tensões de aceleração inferiores a 15 keV são problemáticas para vidros e minerais silicáticos, primeiro porque é a partir dessa tensão que se obtém uma análise efetiva do Fe e elementos de transição (nos casos de análise quantitativa). Outro problema é a taxa de migração do sódio, que aumenta com a diminuição da tensão de aceleração, isto porque em uma determinada corrente de feixe, o mesmo fluxo de elétrons será confinado a uma profundidade de penetração mais rasa, produzindo um fluxo de calor mais alto e maior gradiente de temperatura, gerando um menor volume de excitação (Morgan & London, 2005). Portanto, a análise sob uma tensão de 20 keV, em comparação com 15 keV, fornece uma vantagem adicional em diminuir levemente a taxa de migração do Na. Tensões acima de 20 keV não proporcionam vantagens para análise e ainda

podem comprometer o resultado devido à irradiação de fases minerais abaixo da superfície.

Para verificar a tensão mais adequada em um experimento, existe o simulador Monte Carlo com o programa CASINO, que é uma poderosa ferramenta para quem utiliza microscópios eletrônicos, pois possibilita um conhecimento prévio sobre as possibilidades e características das interações feixe-amostra, antes da análise prática (Drouin, 2006).

Ele simula trajetórias eletrônicas em sólidos e descreve a distribuição de energia depositada em todo o volume de dissipação de energia (geração de pares de elétrons e vacância – *h-e*). A partir dessa distribuição, o feixe de elétrons induzido ou sinais gerados de raios X e catodoluminescência podem ser calculados para as condições de feixe em uma amostra (que pode estar em multicamadas) de qualquer geometria e composições (Holt & Napshan, 1994).

Uma simulação foi realizada neste trabalho aplicando diferentes tensões em um substrato com densidade aproximada de um condrito ordinário do grupo H (3,56 g/cm³) e poderá ser vista no capítulo de resultados.

3.8.2 CORRENTE

Outro importante parâmetro analítico é a corrente, que é um fluxo ordenado de elétrons, no qual a corrente total emitida pelo filamento é chamada de "corrente de emissão", ou seja, é a porção de corrente de elétrons que sai do filamento de W através do orifício no ânodo, sendo também chamada de "corrente do feixe" (*beam current* i_b) (Goldstein *et al.,* 2003). Em cada lente e abertura ao longo da coluna da EPMA, a corrente do feixe se torna menor e é várias ordens de magnitude menor

quando é medida na amostra como a "corrente da sonda" (*probe current* i_p), sendo este um parâmetro que influencia na resolução da imagem eletrônica e o seu valor pode ser determinado pelo operador quando realizada a análise. No caso do filamento de tungstênio, como o utilizado na EPMA, a corrente de emissão dentro do canhão é de 100 µA e ao atingir a amostra é da ordem de 1 pA a 1 µA (Maliska, 2004).

Rotineiramente, uma análise com uma corrente de 20 nA é o ideal para a maioria das aplicações em microscópios eletrônicos. No entanto, essa corrente é reduzida entre 1 a 10 nA em materiais sensíveis ao feixe, como materiais ricos em álcalis (Na, K...), vidro, minerais hidratados, carbonato, fosfato, fluoreto e cloreto (Jeol 8230 – *User Manual*). A figura 23 mostra a perda do sódio presente na albita em função da variação do tempo de análise, quando aplicada uma tensão de 15 keV e variando a corrente (Gomes, 2015). Neste gráfico é possível observar que existe uma migração do sódio a partir da albita devido ao acúmulo de carga negativa ou à vaporização do mesmo por conta do aquecimento, segundo Gomes (2015). Este processo ocorre principalmente nos primeiros segundos de análise, sendo mais atenuado com uma corrente mais baixa de 10 nA. Dessa maneira, considerando a forte presença de silicatos ricos em sódio nos meteoritos condríticos, como os plagioclásios albíticos, a corrente até 10 nA mostra-se ser a mais adequada para as análises de CL, uma vez que as albitas possuem uma intensa emissão na cor azul.

56



Figura 23: Gráfico mostrando a perda do sódio (% em peso) presente na albita em função da variação do tempo de análise (min.), quando aplicada uma tensão de 15 keV, com diâmetro de feixe de 1µm e variando a corrente (Gomes, 2015).

De maneira geral, a corrente determina a qualidade e o brilho das imagens e varia de acordo com alguns fatores, como a tensão de aceleração, tamanho da abertura e etc. Um número elevado de elétrons concentrado em um pequeno diâmetro do feixe pode melhorar a resolução do resultado final, porém, um elevado valor de corrente poderá danificar o material. Em baixa corrente pode-se obter uma boa resolução e com menos risco de danos à amostra, porém a imagem se toma mais granulada. O esquema a seguir (Figura 24) resume as vantagens e desvantagens de uma alta e baixa corrente da sonda na formação de imagens eletrônicas.



Figura 24: Representação esquemática das vantagens e desvantagens de usar alta e baixa corrente (probe current) para obtenção de imagens eletrônicas. Fonte: A Guide to Scanning Microscope Observation (Jeol).

3.8.3 DIÂMETRO DO FEIXE

Quanto à resolução espacial da análise por microssonda, ela é governada não só pelo diâmetro do feixe eletrônico, mas também pela variação dos elétrons no interior da amostra. Assim, quando mantida a relação $E_0 >> E_c$ (E_0 = energia aplicada; E_c = energia crítica de excitação), a redução do diâmetro do feixe pode resultar no aprimoramento da resolução. Contudo, nos casos em que a relação acima não é respeitada, uma eventual redução provocará a diminuição da corrente e, consequentemente, a perda de intensidade da radiação resultante (Gomes, 2015).

Outro detalhe que deve ser considerado na escolha do diâmetro do feixe é que se o tamanho da abertura for muito pequeno, a resolução será alta, porém o brilho será baixo, sendo o inverso válido, ou seja, se o tamanho da abertura for grande, o brilho será alto com uma resolução mais baixa (Lim & Lee, 2008).

Ao trabalhar em amostras complexas, com diferentes minerais, a resolução espacial dos raios X, por exemplo, é limitada a cerca de 1 µm, sendo assim mais apropriado usar diâmetros de feixe de elétrons entre 100 nm a 1 µm para uma microanálise ideal. Para feixes de 0,1 a 1,0 µm, o sistema termiônico pode fornecer corrente suficiente (10 nA) para uma análise eficaz não apenas com o EDS, mas também com sistemas dispersivos de comprimento de onda (WDS) e catodoluminescência (Goldstein *et al.,* 2003).

Assim, o uso de uma Microssonda Eletrônica ou um Microscópio Eletrônico de Varredura equipado com um detector de CL permite que uma corrente mais baixa seja usada, com menos risco de danificar a amostra, assim como possui também maior resolução e ampliação, quando comparado à detecção de CL através de Microscópios Óticos. Além disso, a emissão de CL mais fraca e uma faixa mais ampla de comprimentos de onda (estendendo-se além da região visível) podem ser detectadas, caso existam espectrômetros acoplados, além do resultado por imagem.

3.9 A Influência da Composição Química para Geração da CL

Outro fator importante para a emissão de CL de uma determinada amostra é a presença de íons na rede cristalina, que funcionam como ativadores, sensibilizadores ou supressores da resposta luminescente. Dessa forma, mesmo com a presença dos centros luminescentes descritos anteriormente, esses tais íons podem ter um efeito de auxiliar na emissão de luz ou de suprimi-la. De maneira geral, amostras naturais contêm uma ampla variedade de centros luminescentes e diferentes íons, que resultam em um complexo espectro de emissão, difícil de ser interpretado (Gotze, 2002). Esta complexidade culmina em dificultar a detecção

exata do responsável pelo surgimento da luz emitida pela catodoluminescência, contudo, esses íons são coadjuvantes neste processo luminescente.

Assim, os <u>Ativadores de Catodoluminescência</u> são elementos traços que estão presentes no mineral com estados de valência equivalentes aos sítios específicos da estrutura cristalina. São eles: (a) Elementos de Transição, (b) ETR e (c) Actinídeos (Pagel *et al.*, 2000). Os <u>Sensibilizadores</u> funcionam de forma a transferir a energia de excitação, devido à absorção de energia incidente, para os íons ativadores de luminescência. Os íons que atuam usualmente como sensibilizadores são: (a) íons com bandas de absorção de energia intensas na região do Ultravioleta (Ti⁺, Cu⁺, Pb²⁺, Ge⁴⁺) para sensibilização do Mn²⁺; (b) íons metais de transição (Cr³⁺, Mn²⁺) para a sensibilização de Terras Raras (ETR³⁺); assim como alguns outros (Gotze & Kempe, 2009).

Os <u>Supressores</u> atuam de maneira a diminuir a luminescência de um material, onde a supressão de emissão de luz também é resultado de transferência de energia de excitação. Os principais íons responsáveis por este efeito são o Fe²⁺, Co²⁺ e Ni³⁺. Porém, outros fatores podem atuar como supressores na rede cristalina. São eles: (a) alta concentração de ativadores; (b) defeitos na estrutura cristalina; (c) supressão por efeitos térmicos (Gotze & Kempe, 2009).

4 METEORITOS

Como definição, meteoritos são objetos naturais do espaço extraterrestre que caem sobre a Terra e constituem as rochas mais antigas e primitivas do Sistema Solar (Scorzelli *et al.*, 2010). Estes objetos, ao penetrarem a atmosfera terrestre, com tamanho e resistência suficiente para sobreviver à queima como meteoro, atingem a superfície, havendo a possibilidade de recuperá-lo (Zucolotto *et al.*, 2013).

Esses objetos são fragmentos oriundos de asteroides, planetas ou da Lua, que ao longo do seu percurso podem colidir com a Terra. Nestas colisões, muitas vezes a atmosfera terrestre se encarrega de "bloquear" a entrada destes corpos, queimando-os e destruindo-os antes que alcancem a superfície da Terra. Contudo, alguns desses corpos conseguem vencer esta barreira e chegam ao solo, denominando-se meteoritos.

A classificação atual dos meteoritos primeiramente os separa em <u>Diferenciados</u> ou <u>Não Diferenciados</u> quimicamente, sendo em seguida divididos de acordo com sua composição mineralógica e petrológica. Assim, de acordo com a composição, os meteoritos são classificados em <u>Sideritos</u> (metálicos), <u>Siderólitos</u> (rochosos e metálicos – mistos) e <u>Aerólitos</u> (rochosos).

De acordo com sua petrografia, eles foram divididos em <u>Condritos</u> e <u>Não-</u> <u>Condritos</u>, sendo este último subdividido em <u>Acondritos Diferenciados</u> e <u>Acondritos</u> <u>Primitivos</u>. Desta maneira, cada um desses tipos foi subdividido em classes e algumas destas foram subdivididas em grupos menores, com propriedades distintas (Figura 25). Os meteoritos rochosos (aerólitos) são divididos em 2 classes, <u>Condritos</u> e <u>Não-Condritos</u>, sendo o primeiro subdividido em 15 grupos: 8 de <u>Condritos</u> <u>Carbonáceos</u> (CI, CM, CO, CV, CK, CR, CH, CB); 3 de <u>Condritos Ordinários</u> (LL, L, H); 2 de Enstatita Condrito (EH, EL); e os *R* e *K* Condritos (Weisberg *et al.,* 2006).

A classe dos condritos representa o material típico da Nebulosa Solar primitiva e a sua composição química indica em que parte das nebulosas, tais meteoritos foram formados, pois a Nebulosa Solar não era homogênea como se imaginava antigamente.

A classe dos <u>Não-Condritos</u> é dividida em <u>Acondritos Primitivos</u> e <u>Acondritos</u> <u>Diferenciados.</u> Os <u>Acondritos Primitivos</u> representam uma provável recristalização ou resíduos de um baixo grau de metamorfismo por fusão parcial dos condritos e incluem os grupos Acapulcoitos, Lodranitos, Winonaitos e os grupos de sideritos com inclusões silicáticas IAB e IIICD. Por sua vez, os <u>Acondritos Diferenciados</u> são resultantes de um processo metamórfico com elevado grau de fusão dos condritos, onde foi possível haver diferenciação química dos corpos parentais (Weisberg *et al.,* 2006). Desta forma, os acondritos foram subdivididos de acordo com a origem de seus corpos parentais diferenciados, tais como asteroides, Marte ou Lua. Eles podem ser siderólitos diferenciados, típicos de manto planetário (Palasitos e Mesosideritos) ou sideritos diferenciados, típicos de núcleo planetário (Zucolotto *et al.,* 2013).



Figura 25: Esquema da classificação atual dos meteoritos. Fonte: Snelling, 2014.

4.1 Meteoritos Condríticos

Em meio às definições encontradas na literatura, Wood (1988) resumiu os Condritos como sendo meteoritos rochosos com composição ultramáfica, textura de agregados de côndrulos, matriz e inclusões refratárias com idade que remetem ao início da formação do Sistema Solar, em torno de 4,55 bilhões de anos, representando aproximadamente 87% dos meteoritos caídos na Terra.

Desta forma, os meteoritos condríticos consistem de quatro principais componentes, sendo eles: os côndrulos, matriz vítrea, agregados ameboides de olivina (AOAs) e inclusões refratárias, as quais são ricas em elementos tipo cálcio (Ca) e alumínio (AI), mais conhecidos como CAIs (Krot *et al.*, 2009). Acredita-se que estes componentes foram formados separadamente no disco protoplanetário e foram capazes de guardar as propriedades físico-químicas da região do disco onde eles foram formados (Weisberg *et al.*, 2006).

Em 1967 Van Schumus & Wood publicaram um trabalho, no qual desenvolveram um sistema petrográfico de classificação para os condritos, onde foram propostos seis tipos petrográficos baseados em dez critérios escolhidos pelos autores para promover tal classificação (Tabela 5). As linhas tracejadas na tabela indicam a falta de nitidez dos limites entre dois tipos petrográficos (Snelling, 2014). Os seis tipos petrográficos foram numerados de 1 a 6 a fim de indicar o aumento do grau de metamorfismo e o consequente grau de equilíbrio adquirido pelos Condritos. Dessa maneira, o tipo petrográfico 1 representaria os meteoritos mais primitivos e o tipo 6 representaria o mais alto grau de metamorfismo sofrido pelos Condritos.

Assim, originariamente, o tipo 1 representava o mais baixo grau de metamorfismo apresentado pelos meteoritos condríticos. Entretanto, esta definição

foi atribuída mais tarde ao tipo petrográfico 3, considerado quimicamente não equilibrado e o mais primitivo por mostrar ampla variação química nas olivinas e piroxênios. Isto porque foi constatado que os meteoritos que compõem os tipos petrográficos 1 e 2 sofreram alguma forma de alteração aquosa devido a maior presença de água em sua estrutura. Por outro lado, os tipos petrográficos de 3 a 6 apresentam um aumento no grau de equilíbrio petrológico e recristalização, sendo associados a um metamorfismo termal (Weisberg *et al.,* 2006), cujo aumento de temperatura pode ter sido promovido por eventos de choque, decaimento de elementos radiativos ou evento compressional no interior de um corpo parental (Huss *et al.,* 2006).

A figura 26 é um resumo do agrupamento dos principais grupos condríticos em tipos químicos e nos seis tipos petrográficos (Norton, 2008). Os tipos químicos referem-se aos diferentes corpos parentais dos meteoritos, enquanto os tipos petrográficos os vários estados de metamorfismo térmico ou alteração aquosa que ocorrem fora ou dentro dos corpos parentais. Assim, os Condritos Ordinários mostram metamorfismo térmico, enquanto os Condritos Carbonáceos podem ser divididos entre os que mostram alteração aquosa e os que mostram metamorfismo térmico. As caixas em branco indicam combinações que não existem ou ainda não foram definidas (Snelling, 2014).

Tabela 5: Sistema de classificação dos Condritos desenvolvido por Van Schmus & Wood (1967), contendo os dez critérios originais utilizados para a criação dos seis tipos petrográficos. Modificações posteriores feitas por Sears & Dodd (1988); Brearley & Jones (1998); e Norton (2002). Fonte: Snelling, 2014.

		Petrographic Types									
	Criteria	1	2 3		4	5	6				
1.	Homogeneity of olivine and pyroxene compositions	_	Mean deviation of olivine <u>></u>	pyroxene <u>></u> 5% 5%	<5% mean deviation to uniform	Uniform ferrom	nagnesian minerals				
2.	Structural state				Monoclinic	crystals	Orthorhombic				
	of low-Ca pyroxene	_	Predominantly mon	oclinic crystals	>20%	<20%	crystals				
3.	Degree of development of secondary feldspar	_	Abser	nt	<2 µm grains	<50 µmgrains	Clear interstitial glass; > 50 µm grains				
4.	lgneous glass in chondrules	-	Clear and isotropic variable abu	primary glass; ndance	Turbid if present	Absent					
5.	Metallic minerals (maximum wt% Ni)	_	Taenite basent or very minor (Ni <200 mg/g)	ł	Camacite and taenite present (>20%)						
6.	Sulfide minerals (average Ni content)	_	>5 mg/g		<0.5%						
7.	Chondrule texture	No chondrules	Very sharply define	ed chondrules	Well-defined chondrules	Chondrules readily distinguished	Chondrules poorly defined				
8.	Matrix texture	All fine-grained, opaque	Much opaque matrix	Opaque matrix	Transparent microcrystalline matrix	Recrysta	llized matrix				
9.	Bulk carbon (wt%)	3–5%	1.5-2.8%	0.1–1.1% <0.2%							
10	Bulk water content (wt%)	18–22%	3–11%	<2%							



Figura 26: Os tipos petrográficos dos condritos e os agentes de alteração química e de metamorfismo termal. Fonte: Snelling, 2014.

Como pode ser observado, os condritos do tipo petrográfico 3 são considerados os menos modificados por tais processos secundários e, consequentemente, apresentam menos alterações químicas, estruturais e texturais. Porém, mesmo sem apresentar modificações mais evidentes nas suas características originais de formação, existem alguns estágios progressivos de metamorfismo dentro do tipo 3.

4.2 Condritos Ordinários

O grupo dos Condritos Ordinários (OC – Ordinary Chondrites) é composto pelos mais comuns e abundantes meteoritos (por esta razão possui esta nomenclatura), correspondendo a 80% dos meteoritos já encontrados na Terra (Hutchison, 2004). Sua classificação é definida tanto pela composição química quanto mineralógica e textural.

Os Condritos Ordinários são divididos em três grupos químicos distintos: H, L e LL (Figura 27). São compostos basicamente por olivinas (Mg, Fe)₂SiO₄ e piroxênios (XYSiO₃), onde X representam os elementos Ca, Na, Fe, Mn, Li e Mg, e Y, os elementos Cr, Al, Fe, Mg, Mn, Ti.

A composição das olivinas nos meteoritos pode variar entre forsterita (Mg₂SiO₄) e fayalita (Fe₂SiO₄). Por outro lado, a composição dos ortopiroxênios também pode variar de enstatita (MgSiO₃) a ferrosilita (FeSiO₃). A partir desta variação química encontrada nos minerais silicáticos dos OC é que os meteoritos condríticos são divididos dentro dos grupos H, L e LL, além da presença de Fe elementar. Zucolotto *et al.* (2013) resumem as principais características e quantidades de Fe e silicatos de cada um desses grupos químicos dos Condritos Ordinários. São eles:

- <u>Grupo H</u> Sua nomenclatura deriva do termo em inglês "*High*", que significa alto teor de ferro no total por peso do meteorito (25-30%). O ferro quimicamente puro se encontra em torno de 15 a 19%, enquanto o restante está ligado à estrutura dos silicatos. A composição da olivina é entre 15-19% Fa (fayalita Fe₂SiO₄), ou seja, este grupo apresenta entre 81-85% de Fo (forsterita Mg₂SiO₄), evidenciando que a olivina é mais magnesiana nos Condritos Ordinários e os meteoritos são oriundos de ambiente mais redutor.
- <u>Grupo L</u> Sua nomenclatura deriva do termo em inglês "*Low*", que significa baixo teor de ferro no total por peso do meteorito (20-25%). O ferro puro encontra-se nos meteoritos de 1 a 10% em peso. A composição da olivina é de 21-25% Fa, o que mostra que o ferro puro sofreu oxidação e entrou na estrutura silicática das olivinas.
- <u>Grupo LL</u> Sua nomenclatura deriva do termo em inglês "*Low*", que significa baixo teor de ferro puro e baixo teor de ferro total (19-22%). O ferro puro atinge valores entre 1 a 3% em peso. A composição da olivina é de 26-32% Fa, sendo o grupo que possui menos olivina magnesiana.



Figura 27: Gráfico à esquerda mostrando a relação entre a percentagem de Fe metálico e FeO nas diferentes classes condríticas (E enstatita; C carbonáceo). À direita, tem-se o gráfico relacionando a percentagem em moles de fayalita (Fe-Olivina) e ferrossilita (Fe-Piroxênio) nos grupos de Condritos classificados de acordo com a quantdade de Fe em sua composição. Fonte: Snelling, 2014.

Além da quantidade de ferro puro, a quantidade de olivina (fayalita) e/ou piroxênio (ferrosilita) é considerada um dos principais critérios para a classificação dos condritos ordinários.

4.3 Condritos Ordinários Não-Equilibrados

Como visto anteriormente, os condritos ordinários são classificados dentro dos tipos petrográficos de 3 a 6, desenvolvidos por Schumus & Wood (1967). O tipo petrográfico 3 agrupa os meteoritos mais primitivos, os chamados Condritos Ordinários Não-Equilibrados (UOC – *Unequilibrated Ordinary Chondrites*), que correspondem aproximadamente a 15% dos OC. A temperatura submetida aos meteoritos deste grupo variou aproximadamente de 300 °C a 600 °C, porém a maioria dos UOC não experimentou metamorfismo termal com temperaturas superiores a 370 °C (Vernazza, 2014).

Este grupo em especial recebe este nome porque apresenta uma heterogeneidade em sua composição devido à sua característica primitiva, ou seja, as configurações originais de formação desses meteoritos foram preservadas por terem experimentado eventos discretos de metamorfismo, que por sua vez foram incapazes de promover uma homogeneidade química mais acentuada.

Eles foram separados dos outros grupos condríticos, como a Enstatita e os Carbonáceos, devido aos graus de variabilidade da olivina e às propriedades petrológicas do tipo 3, além de outros critérios. Assim, os principais critérios utilizados por Schumus & Wood (1967) para classificar o tipo 3 foram:

- Larga variabilidade composicional das olivinas e piroxênios (mais do que 5% de desvio médio percentual - PMD);
- Presença de vidro ígneo nos côndrulos;
- Presença de côndrulos muito bem definidos (textura condrítica);

- Ausência de Ni nas fases sulfídricas (menos do que 0,5%);
- Maior presença de ortopiroxênios com baixa concentração de Ca;
- Presença significativa de carbono (0,2-1%).

No entanto, esta heterogeneidade química e textural apresentada pelo tipo 3 foi observada com mais detalhes por outros cientistas, como Sears *et al.* (1980), por exemplo. Através de estudos mais aprofundados, tornou-se evidente a necessidade de separação do tipo 3 em outros subgrupos (3.0 a 3.9), baseado na evolução do metamorfismo termal.

Após a descoberta da termoluminescência e catodoluminescência, como excelentes indicadores do grau de metamorfismo no tipo 3, e a consequente modernização do esquema de classificação dos tipos petrográficos, Grossman & Brearley (2005) estudaram os efeitos dos baixos graus de metamorfismo nas olivinas, na composição dos vidros condríticos, nos opacos e na composição da matriz a fim de definir os tipos petrográfico 3.00 e 3.15.

Atualmente, os Condritos Ordinários Não-Equilibrados são basicamente classificados dentro de 10 subgrupos do tipo 3, entre 3.00 a 3.9, e também levam a designação dos grupos condríticos H, L ou LL, dependendo da quantidade de Fe metálico e silicático encontrado nos côndrulos.

4.4 Meteoritos Condríticos e suas Cores de Catodoluminescência

O sistema de classificação petrográfica dos condritos, orginalmente proposto por Schumus & Wood (1967), sofreu algumas modificações desde sua elaboração. Uma versão mais atual desta classificação apresenta a divisão do tipo petrográfico 3 em subgrupos (3.0 a 3.9), que correspondem aos crescentes graus de alteração encontrados nos Condritos Ordinários Não-Equilibrados. O tipo 3.0 é designado aos meteoritos que experimentaram o mais baixo grau de metamorfismo enquanto o tipo 3.9, aos que sofreram um metamorfismo mais elevado e quase atingiram o grau de equilíbrio químico associado ao tipo 4 (Huss *et al.*, 2006). Esta nova classificação, que divide o tipo 3 em subgrupos, foi originalmente proposta por Sears *et al.* (1980), sendo a presente tese direcionada ao estudo de meteoritos classificados dentro de tais subgrupos.

Sears *et al.* (1980) observaram que existiam algumas diferenças de textura e composição mineralógica dentro do grupo dos condritos ordinários do tipo 3 e, em seu trabalho, propôs a divisão desta classificação em 10 subgrupos, variando de 3.0 a 3.9, baseando-se, principalmente, no comportamento dos Condritos Ordinários submetidos à análise de termoluminescência (TL). Esta técnica consiste basicamente na quantidade de termoluminescência induzida numa amostra através de uma irradiação incidente sob uma condição padrão (Sears *et al.,* 1980).

Além da técnica de termoluminescência, Sears *et al.* (1980) também utilizaram a catodoluminescência como método para distinguir os diferentes tipos petrográficos dentro dos condritos tipo 3. Em suas análises de CL, notaram que era possível expressar as diferentes intensidades de metamorfismo no tipo 3, pois os resultados extraídos desta técnica são variáveis de acordo com a quantidade presente de feldspatos, assim como na termoluminescência, além de outros fatores. Concluíram que as propriedades da catodoluminescência eram compatíveis com as da termoluminescência ao se tratar do estudo de metamorfismo, principalmente os de mais baixo grau metamórfico, por não apresentarem uma composição silicática homogênea (DeHart & Sears, 1985). Dessa maneira, essas duas novas técnicas se tornaram critérios para a classificação dos meteoritos condríticos nos mais recentes subgrupos criados dentro do tipo 3, conhecidos por serem condritos não equilibrados quimicamente. Assim, os subgrupos de 3.0 a 3.9 foram incorporados à tabela de classificação petrográfica dos condritos, originalmente desenvolvida por Van Schmus & Wood (1967) (Tabela 6).

Category	Parameter	Petrologic types											Discussed in					
		3.0	3.1	3.2	3.3 3.4	3.5	3.6	3.7	3.8	3.9	4	5	6	Section				
Bulk composition	Carbon (wt%)	0.3-0.6 02-0.5								<0.3	-							
	H2O (wt%)	1.0-2.5 <1.0										\$2.1.5						
	Indium (ppb)	8-100							0.1-8			MetBase*						
	³⁶ Ar _p (10 ⁻⁸ g ⁻⁴ STP)	45-60			15-50			14	5-15		0.5-5		0.2-2					
Texture	Chondrole textural equilibration		ione			Inca	pient	Notsceable		Minor	Moderate	Extensive	§3.1.1					
	Sensitivity (×1000, rel. Dhajala)	<1	1-2.2 2.3	2-4.6 4.6-10	10-22	22-46	46-100	100-220	220460	300-600	600	-2000						
Thermoluminescence	Glowcurve shape	Irregul		Sharp peak									92.1.1					
	Peak temperature	170-2		<140 >140														
	Yellow CL in chondrule mesostasis	Common			Rare					Absent	é							
Collecteduring	Blue CL in chondrale mesostasis	Prese	Co	Common					Dominan	1								
Canoconnine scence -	Red CL in chondrale olivine			Rate to			absent			Absens			92.1.1					
	Matrix CL	Red	Red areas	Ls	Low CL. Increasingly				asingly blue		Ň	Matrix	Matrix absent					
	Hydrated phases	Abundant	Presen	1				Absent			ŝ							
	Presolar graphite	Pre	in Ker	Absent					5.9.8 million (Matrix absent			1					
	Presolur diamonds	A 2000A	Decreasi	creasing			Absent			Matrix :		absent	100000					
Mainx	E/EM1			1.1-1.4				<1.1		Matrix ab		absent	82.1.2					
	Matrix recrystallization (%)		>20	1 0			1	100	Matrix absent									
	Sulfar content (wt%)	>1.0 0.5-1.0 <0.5 Mat						Matrix	t absent	1								
	Texture of choudrule mesostasis	Number density of crystallites increases Recrystallized								red								
	Isotropic glass	·	Common		Less common Rare						Absent			1				
Feldspathic material	The Laboratory of the second second	Moda	ion.	Modal albite present.					Mesostasis absent			§2.1.3						
	Type I chondrule mesostasas		Normativ	rmative anorthite decreases					1	\$3.1.2								
	Type II chondrule mesostasis	Albite rare	hite increase	reases Modal albite pro			present			Mesostasis absent								
	Grain size secondary feld (sm)		20 F	Submicrometer 2						2-10	50	1						
5	PMD ¹ Fa (%)		>33	15-3		10	. 3	_	5-	15		<5						
	These Laboration in the	FeC		FeO increases to equilibrium value New				Near equ	ear equilibrium Unif		Uniform	1						
Olivine	type i chonaroides	CaO > 0.3 wt% common			CaO decreases to equilibrium			value Near equilibrium		Uniform			§2.1.3					
	Tono II simulation		FeO conve	erges to equilibrium value Near equilibrium							Uniform							
	Type ti chonanites	Cr2O3 > 0.3 wi%		Ct2O3>0.1 wt%														
Pyroxene	PMD* Fs in low-Ca pyroxene (%)	>30 20-3 0							5-20	-20 <5		92.1.3						
	Structure of low-Ca pyroxene	6	Predom	edominantly monoclinic						Mixed	Orthu	thombic	\$3.1.2					
	Grain-size of high-Cu pyroxene (µm)	Small grain in chondrale mesostasis <1 2-5						5-30	\$3.1.3									
	Phosphates	Some Na- and Fe-rich Ca-rich, increasing abundance and grain size Large grain							grains Ca-p	bosphate	2							
	Kamacite	Co heterogeneity high		Co heterogeneity modernte					Co heterogeneity low				\$2.1.4					
roomstaticates		P. Cr. Si-bearing P. Cr. Si-free							\$3.1.2									
	Taenite	Un					2000200	Zoe	ed		23.1.4							
	Carbides, magnetite	Common			Present					Rare to abs	ent							

Tabela 6: Critérios utilizados para a classificação petrográfica dos meteoritos condríticos do tipo 3 a 6, de acordo com a nova subclassificação criada por Sears *et al.* (1980). Fonte: Huss *et al.*, 2006.

*Compiled from data in MetBase 7.1, a comprehensive meteorite database marketed by Koblitz (2005). Primordial ³⁶Ar calculated from ³⁸Ar abundances assuming primordial ³⁶Ar/³⁸Ar = 5.6 and spallogenic ³⁶Ar/³⁸Ar = 0.65. Sharps was excluded from ranges due to its anomalously high volatile-element content, probably carried by abundant C- and S-rich xenoliths (J. Grossman, unpublished data). ¹FeO/(FeO + MgO) in matrix, normalized to whole rock.

1PMD – percent mean deviation, defined by Dodd et al. (1967) as the mean deviation of the iron concentration (wt%) in individual measurements of olivine or pyroxene from the mean of these measurements divided by the average tron content (wt%) multiplied by 100. Literature data probably dominated by grains in chondroles and chondrole fragments, but may include some in matrix.

Solid vertical lines represent criteria that are most important in distinguishing adjacent subtypes. All increases and decreases that are noted run from low to high petrologic types. The listed ranges of petrologic types associated with each parameter in this table were determined by the present authors based on primary literature data except for TL sensitivity in types 3.2–3.9, which are quoted from *Sears et al.* (1980) and the cutoff in PMD of olivine between types 3.9 and 4, which is taken directly from *Van Schmar and Wood* (1967). See the indicated text section for references.

4.5 Metamorfismo Térmico e a Catodoluminescência nos Côndrulos

Sears *et al.* (1992) e DeHart *et al.* (1992) desenvolveram um sistema de classificação para os côndrulos que formam os meteoritos primitivos, baseado principalmente na cor de catodoluminescência apresentada pelos mesmos. A partir do trabalho de 1980, no qual Sears estabelece uma conexão entre sinais de CL e os meteoritos menos metamorfizados, a classificação dos côndrulos por cores se fez necessária, diante da variedade de respostas luminescentes em um mesmo meteorito.

Nas observações iniciais da CL dos côndrulos, a primeira distinção que se fez foi baseada no brilho, onde o Grupo A se referia aos côndrulos que exibiam maior brilho, enquanto que o Grupo B era destinado aos côndrulos com pouco ou nenhum brilho. Essa classificação evoluiu depois para uma subdivisão de acordo com a cor e intensidade da CL nos grãos e mesostasis dos côndrulos. Dessa maneira, ficou evidente a correlação entre a CL emitida com a composição química dos minerais.

O quadro 1, desenvolvido por Sears *et al.* (1992) e DeHart *et al.* (1992), apresenta os subgrupos de A (A1, A2, A3, A4, A5) e de B (B1, B2, B3) com as respectivas cores de CL emitidas pela mesostasis e grãos dos côndrulos.

A diversidade de grupos se deve pela presença de diferentes cores de luminescência emitida pelos meteoritos condríticos. Esse comportamento é explicado basicamente pelo fato de que nos meteoritos mais primitivos a mesostasis e as olivinas possuem uma composição variada, enquanto que nos meteoritos de maior tipo petrográfico a composição é mais homogênea (Sears *et al.*, 1992). Essa evolução dos côndrulos entre o grupo A1, B1 e A5, de acordo com o grau metamórfico, foi detalhado em Sears *et al.* (2013), como pode ser visto na figura 28.

Como são mostrados na imagem, os três tipos presentes nos côndrulos não equilibrados quimicamente são o A1, B1 e um tipo A5 não equilibrado (A5_{ne}), com bordas avermelhadas. Com o progresso do metamorfismo, esses côndrulos convergem para o tipo A5 equilibrado, passando durante esse processo pelos grupos intermediários A2, A3, A4, B2 e B3.

Mesostasis Chondrule Grains A1 yellow red A2 yellow none/dull-red A3 blue red A4 blue (An>50) none/dull-red A5 blue (An≤50) none B1 none/dull-blue (Qtz>50) none/dull-red B2 dull-blue (Qtz 30-50) none/dull-red **B3** purple (Qtz 15-30) none An and Qtz refer to normative anorthite and quartz (mole %) calculated from defocussed electron beam microprobe analysis.

Quadro 1: Grupos de CL definidos em termos da catodoluminescência emitida pelos grãos minerais e pela mesostasis dos côndrulos. Fonte: DeHart *et al.*, 1992



Figura 28: Imagens de catodoluminescência dos côndrulos mostrando as variações que acompanham o metamorfismo. A Classificação dos Grupos A1, A2, A3, A4, A5, B1, B2 e B3 foram baseadas nos critérios de DeHart *et al.* (1992). Fonte: Sears *et al.* (2013).

4.5.1 ÍNDICE DE CORES DE CL DOS METEORITOS

Outra forma de avaliar os resultados de CL e estabelecer um critério para classificar os meteoritos foi descrita por Akridge *et al.* (2004). Neste método, resumese a cor de tendência da CL de um meteorito de forma quantitativa através de um índice de Cor (IC), obtido com os valores de pixels vermelhos, verdes e azuis das imagens em RGB, separadamente. Para tal, a imagem CL colorida é previamente separada em canais R, G e B, através de um programa de imagens. Depois, cada imagem é selecionada, onde através do histograma obtêm-se os valores médios de cor e desvio padrão registrados para os pixels vermelho, azul e verde. Assim, os índices de cor são a proporção dos valores médios dessas cores. No caso dos meteoritos estudados, os condritos ordinários, o IC considera apenas os pixels azul e vermelho, pois a variação da CL nesses meteoritos em função do metamorfismo termal se dá pela maior presença de côndrulos vermelhos nos menos metamorfizados, tendendo para a CL azul quando estes sofrem mais com os efeitos termais. Desta maneira, tem-se um Índice de Cor igual a razão entre os valores médios dos pixels azuis e vermelhos para os condritos ordinários.

Equação 14

IC = pixel Azul / pixel Vermelho

Akridge *et al.* (2004) apresentaram os valores médios dos pixels RGB de 60 meteoritos em uma tabela, assim como os Índices de Cor de alguns Condritos Ordinários em um gráfico, a fim de tentar estabelecer um padrão quantitativo de CL para os vários tipos petrográficos de meteoritos.

Com isso, observou-se que o valor de IC aumenta em função do tipo petrográfico. Isto porque as olivinas pobres em Fe (~Fo), presentes nos tipos petrográficos mais baixos, exibem mais CL vermelha. Contudo, quando o metamorfismo térmico é mais atuante, os feldspatos cristalizados a partir da matriz e mesostasis geram CL azul, assim como as olivinas e piroxênios deixam de emitir o vermelho, aumentando dessa forma o valor do índice. Assim, a quantidade de vermelho nas imagens diminui e o azul aumenta, elevando o valor de IC, ao passo que o tipo petrográfico se torna mais elevado.

4.5.2 OS MINERAIS E A CL DOS METEORITOS

Huss *et al.* (2006), em seu trabalho minucioso sobre o metamorfismo termal dos meteoritos, observou as mudanças de CL em função dos tipos petrográficos de Van Schmus & Wood (1967).

Em resumo, as propriedades de CL dos Condritos Ordinários tipo 3 estão intrinsicamente ligadas ao metamorfismo térmico. Nos mais baixos tipos petrográficos, côndrulos pobres em Fe²⁺ exibem um amarelo brilhante na mesostasis, enquanto que a partir do tipo 3.4, côndrulos pobres em Fe²⁺ exibem apenas uma CL azul.

Com o aumento do tipo petrográfico, o azul se torna mais presente tanto na mesostasis dos côndrulos, quanto na matriz que envolve os côndrulos. O vermelho é comum em tipos petrográficos baixos, mas a partir do tipo 3.4 ele começa a desaparecer, refletindo a entrada de FeO na estrutura dos silicatos durante o metamorfismo.

Os principais minerais que exibem CL são o diamante, quartzo, corundum, rutilo, cassiterita, estroncianita, benitoita, willemita, halita, fluorita, espinélios, calcita, dolomita, apatita, barita, esfarelita, zincão, feldspato, jadeíta, diopsidio, wollastonita, forsterita e faialita (Reed, 2005). No caso dos Condritos Ordinários, os minerais presentes são principalmente as olivinas, piroxênios, feldspatos, e em alguns casos, apatita, diamante e quartzo.

Assim, os minerais mais comuns e que mais exibem CL nos meteoritos são os feldspatos da série dos plagioclásios, isto porque possuem menos Fe (supressor) na

estrutura (Steele, 1990). A emissão de cor desses minerais se dá na região Azul-Verde do espectro eletromagnético e está geralmente associado com o íon Mn²⁺ como impureza. Em feldspatos ricos em Ca, a CL ocorre na região do amarelo, sugerindo um campo cristalino diferente para o Mn²⁺ (Sears *et al.*, 2013). Apesar do íon Fe²⁺ ser um supressor, os íons Fe³⁺ e Cr³⁺ são conhecidos como ativadores de CL em silicatos quando substituem o Al³⁺, como é o caso dos feldspatos (Ramseyer & Mullis, 2000). Com a evolução do metamorfismo, os feldspatos tornam-se mais albíticos (Na-plagioclásio), emitindo uma CL azul brilhante.

As olivinas e piroxênios, largamente presente nos meteoritos condríticos, comumente não exibem luminescência, isto porque possuem o supressor Fe em sua estrutura. A exceção se dá nos tipos petrográficos mais baixos, por estar presente a forsterita e a enstatita, ou seja, minerais pobres daquele elemento. Ambas podem exibir tanto vermelho ou azul brilhante como sinal de CL, e o que determina esta diferença é a química que as forma. Como sugerem alguns testes, forsterita sintética dopada com traços de Mn exibe uma catodoluminescência vermelha, ao passo que quando dopadas com Ti a luminescência é azul (Sears *et al.*, 2013). Nos casos menos comum, é possível observar CL roxa em enstatita (Steele, 1990).

A dificuldade em determinar a causa da CL em silicatos é porque ela é resultado de uma combinação de fatores que geram a luminescência, como uma larga possibilidade de elementos ativadores presentes como traços na estrutura, variação química, polimorfismo, substituição da sílica por hidrogênio, ou até mesmo defeitos estruturais, como as quebras de ligações Si-O e vacâncias de oxigênio (Ramseyer & Mullis, 2000).

5 **RESULTADOS**

Antes de continuar a parte experimental, primeiramente foram avaliadas as condições analíticas para obter melhores resultados de CL em Microssonda Eletrônica, como valores de tensão de aceleração do feixe primário, corrente, diâmetro do feixe e condições de trabalho da fotomultiplicadora, que funciona como detector e amplificador do sinal luminescente. No caso da melhor tensão a ser aplicada, além de toda a revisão bibliográfica, também foi utilizado o simulador Monte Carlo para observar como ocorre a interação feixe-amostra em diferentes tensões.

Após essa avaliação, foram realizadas as análises de CL-EPMA nos meteoritos primitivos, variando as condições analíticas a fim de se obter o resultado mais próximo às cores reais observadas através da CL-OM e, assim, poder definir um protocolo para analisar a catodoluminescência em microscópios eletrônicos, especificamente na Microssonda Eletrônica JEOL modelo JXA8230, modelo este vendido em grande escala mundial.

5.1 Simulação da Tensão de Aceleração

O Simulador Monte Carlo é um método que simula a trajetória dos elétrons do feixe que atingem uma amostra sólida, descrevendo a distribuição de energia depositada em todo o volume de dissipação. Para tal, é utilizado o programa de computador CASINO, que, ao fornecer as informações necessárias para a simulação, mostra a profundidade de penetração de acordo com a tensão de

aceleração aplicada, ou seja, a resolução de profundidade, assim como o espalhamento lateral e a resolução deste espalhamento do feixe dentro do material alvejado, escolhido como substrato (Holt & Napchan, 1994).

Para verificar se a condição de tensão de aceleração em 20 keV é a mais adequada para obtenção de CL nas análises de silicatos leves, como os encontrados em meteoritos, foi realizada uma simulação através do *software* CASINO. As figuras de 29 a 32 mostram os resultados das simulações com as tensões de 10, 15, 20 e 25 keV, respectivamente.

Para cada tensão aplicada ao substrato, foi simulada a profundidade de penetração do feixe eletrônico primário, onde os elétrons que não sofreram perda de energia para a amostra (elétrons retroespalhados de interações elásticas) estão representados com as linhas vermelhas e as interações inelásticas com perda de energia estão representadas pela cor azul nas imagens <u>a</u> das figuras.

A porcentagem de energia doada pelo feixe, de acordo com a posição na amostra para cada tensão, está representada nas imagens <u>b</u>, que mostra o volume de interação feixe-amostra, onde os contornos de cores representam a porcentagem de energia restante do feixe de elétrons.

A taxa de deposição de energia varia rapidamente ao longo do volume de interação, sendo maior perto do ponto de impacto do feixe, onde a linha indicando 10% significa que 90% da energia foram absorvidas no meio do volume de interação.

O formato da interação feixe-amostra é dependente da densidade (ρ) do material, pois em materiais com baixa ρ e baixo número atômico (Z) o volume de interação é mais estreito e com um formato de pera (a dispersão elástica é relativamente fraca, de modo que o feixe tende a penetrar no alvo inicialmente,

formando o pescoço estreito), enquanto se torna esférico com aumento de ρ e Z devido ao aumento dos efeitos de dispersão (Vakili, 2016).

Como resultado da simulação, também foram obtidas as porcentagens da intensidade de CL pela profundidade e pelo raio do volume de interação do feixe, mostrado nas imagens <u>c</u> e <u>d</u> de cada figura.

Assim, em uma análise preliminar, observa-se que à medida que a energia do feixe aumenta, as trajetórias de elétrons perto da superfície se tornam mais retas e os elétrons penetram mais profundamente no sólido.

Como citado por Goldstein *et al.* (2003), esse movimento em direção a maiores profundidades na amostra evita que os efeitos cumulativos de múltiplos eventos de dispersão elástica façam com que alguns elétrons se propaguem de volta à superfície.

A simulação com 10 keV indicou que os elétrons ficam confinados próximos a superfície a menos de 1 µm de profundidade (~700 nm) e devido à forma de dispersão dos elétrons dentro da amostra, essa tensão não contribui para uma boa resolução espacial. Isto porque a uma baixa tensão de aceleração, a relação sinal/ruído diminui significativamente, degradando a resolução espacial (Wong & Buenfeld, 2006).

Somado a esta desvantagem, tem-se o aquecimento na superfície ocasionado por este acúmulo de elétrons, promovendo uma possível migração do Na, como mencionado anteriormente.

Quando aplicada uma tensão de 15 keV, os elétrons atingem profundidades próximas a 1,3 µm e sua dispersão alcança camadas mais internas, ficando menos concentrada e espalhada na superfície.

A forma do volume de interação é mais esférica do que o formato de pera, referente às várias camadas de interação e emissão de diferentes sinais induzidos pelo bombardeamento de elétrons, como mostrado na figura 21.

Ao observar apenas as trajetórias dos elétrons com seu formato de interação, as tensões de 20 e 25 keV já não diferem tanto entre si, onde a energia do feixe eletrônico é melhor distribuída em um volume de interação com mais formato de pêra e maior, porém as profundidades de penetração do feixe são em torno de 2 e 3 µm, respectivamente.

Ao analisar o gráfico da intensidade de CL pela profundidade, verifica-se que a porcentagem máxima de sinal CL, produzido em um dado valor do eixo Z, não varia muito entre as diferentes tensões aplicadas, ficando entre 3,8 e 4,8%. Contudo, seguindo a lógica, essas máximas de sinal CL são produzidas em profundidades cada vez maiores quando aplicada as tensões de 10 a 25 keV, atingindo respectivamente 200, 400, 600 e 900 nm.

Em relação ao sinal CL produzido no raio do volume de interação, verifica-se que a porcentagem máxima de catodoluminescência ocorre na região central, próxima à região alvo da amostra com um alcance máximo de 21, 26, 42 e 67 nm, respectivamente, com o aumento crescente da tensão de aceleração do feixe.



Figura 29: Tensão de 10 keV em um substrato de um Condrito Ordinário H no Simulador Monte Carlo. a) os elétrons com interações inelásticas atingem uma profundidade ~700 nm. b) volume de interação feixe-amostra com 90% da energia do feixe (círculo vermelho) absorvida ~600 nm. c) 4,5% da intensidade de CL são produzidas em uma profundidade de interação de 200 nm. d) 12% da intensidade de CL são produzidas em um raio de interação de ~21 nm.



Figura 30: Tensão de 15 keV em um substrato de um Condrito Ordinário H no Simulador Monte Carlo. a) os elétrons com interações inelásticas atingem uma profundidade ~1.300 nm. b) volume de interação feixe/amostra com 90% da energia do feixe absorvida ~1.100 nm. c) 4,8% da intensidade de CL são produzidas em uma profundidade de interação de 400 nm. d) 17% da intensidade de CL são produzidas em um raio de interação de ~26 nm.



Figura 31: Tensão de 20 keV em um substrato de um Condrito Ordinário H no Simulador Monte Carlo. a) os elétrons com interações inelásticas atingem uma profundidade próxima a 2.100 nm. b) volume de interação com 90% da energia do feixe absorvida ~1.800nm. c) 4,5% da intensidade de CL são produzidas em uma profundidade de interação de 600 nm. d) 23% da intensidade de CL são produzidas em um raio de interação de ~42 nm.



Figura 32: Tensão de 25 keV em um substrato de Condrito Ordinário H no Simulador Monte Carlo. a) os elétrons com interações inelásticas atingem uma profundidade próxima a 3.500nm. b) volume de interação com 90% da energia do feixe absorvida ~3.000 nm. c) 3,8% da intensidade de CL são produzidas em uma profundidade de interação de 900 nm. d) 33% da intensidade de CL são produzidas em um raio de interação de ~67 nm.
Considerando as informações obtidas na literatura, assim como através do simulador Monte Carlo, foi possível confirmar que a tensão de 10 keV não é adequada como condição padrão e a tensão de 25 keV não adicionou vantagens significativas ao resultado frente à possibilidade de danos causados aos cristais presentes na amostra pelo excesso de energia. As tensões de 15 e 20 keV mostraram-se as mais adequadas, como esperado, pois permite uma resolução mais profunda da emissão de CL, entre 1 e 2 µm na amostra, próximo ao máximo de intensidade de sinal.

5.2 Aplicação de Diferentes Condições Analíticas

5.2.1 TENSÃO DO RAIO CATÓDICO, TEMPO DE ANÁLISE E RAZÃO FOTOELÉTRICA

Os primeiros testes de CL-EPMA foram feitos com o NWA8276 (3.00), o Bishunpur (3.15) e o Buritizal (3.2), sendo os meteoritos mais primitivos, segundo a classificação após o trabalho de Grossman & Brearley (2005), que refinaram a classificação entre os subtipos 3.0 e 3.2. A escolha desses meteoritos foi baseada na presença das três cores presentes (vermelho, amarelo e azul) observadas em CL-OM sob condição analítica padrão.

As condições analíticas testadas primeiramente foram a tensão aplicada e o tempo de aquisição de sinal em cada pixel. Assim, aplicou-se tensões de 15 e 20 keV, tempo de 2 e 4 milissegundos, todos com corrente de 7 nA e tensão de 700 V na PMT. A Razão Fotoelétrica (R35, G30, B20) também foi utilizada na soma das imagens RGB.

Os resultados obtidos nesses testes foram comparados diretamente com as cores reais observadas previamente através de CL-OM, balizando as cores que devem ser observadas e, consequentemente, as que estão sendo suprimidas pela condição analítica não adequada.

Desta maneira, as imagens de catodoluminescência em microscópio ótico servem de padrão para determinar as melhores condições analíticas para observar as mesmas faixas de energia do visível através de microscópios eletrônicos.

5.2.1.1 Meteorito NWA8276 (L 3.00)

O meteorito NWA8276 é o mais primitivo dentre todos os estudados neste trabalho, classificado como L 3.00. Devido ao seu caráter bem primitivo, as três cores principais para a classificação dos meteoritos aparecem com intensidade e mais frequência, como no caso do amarelo, quando observado através do microscópio ótico (Figura 33). A matriz por ser vítrea, mesmo possuindo uma composição feldspática, ainda não emite sinais luminescentes por não ter cristais formados.

A cor azul presente no interior dos côndrulos se deve à presença da mesostasis que possui plagioclásios mais sódicos do que cálcicos. As regiões amarelas são plagioclásios mais ricos em cálcio, uma característica marcante em meteoritos primitivos, uma vez que com o metamorfismo termal mais atuante, os cristais de plagioclásio tendem a se empobrecer em Ca e enriquecer a quantidade de Na em sua rede cristalina. O vermelho emitido por alguns côndrulos, inclusive os que possuem menos brilho, são olivinas e piroxênios pobres em Fe²⁺ (supressor), que possuem Mn e Cr como elementos traços, que atuam como ativadores de CL.



Figura 33: CL-OM do meteorito NWA8276 com côndrulos emitindo catodoluminescência com energias que correspondem ao azul, amarelo e vermelho no espectro eletromagnético, sendo estas as três cores importantes na classificação dos meteoritos. Matriz vítrea sem sinal catodoluminescente. (Condição Analítica: 15 keV e 0,7 mA).

Quando analisado através da CL-EPMA em diferentes condições, no caso específico do meteorito 3.00, não foi observado nenhuma alteração ou ausência de cores, assim como a intensidade e brilho das mesmas (Figuras de 34 a 36).

As figuras <u>a</u> e <u>b</u> mostram que não houve a necessidade da aplicação da RF, embora a sua aplicação também não tenha causado distorções no resultado final. Seu caráter primitivo, com sua química mineral quase inalterada, contribui para essa presença expressiva de cores variadas e brilhantes.

Quando temperaturas elevadas promovem mudanças nas soluções sólidas de olivinas, piroxênios e plagioclásios, o vermelho e amarelo tendem a ficar menos intensos, cedendo lugar a cristais não mais luminescentes pelo enriquecimento de Fe²⁺ na estrutura. O azul se torna dominante, pois o metamorfismo termal transforma o vidro da matriz em cristais de plagioclásio.



Figura 34: CL-EPMA do meteorito NWA8276. a) RF= R1, G1, B1; b) RF = R35, G30, B20. (Condição Analítica: 15 keV, 7 nA, 2 mseg/pixel, 700 V).



Figura 35: CL-EPMA do meteorito NWA8276. a) RF= R1, G1, B1; b) RF = R35, G30, B20. (Condição Analítica: 15 keV, 7 nA, 4 mseg/pixel, 700 V).



Figura 36: CL-EPMA do meteorito NWA8276. a) RF= R1, G1, B1; b) RF = R35, G30, B20. (Condição Analítica: 20 keV, 7 nA, 4 mseg/pixel, 700V).

5.2.1.2 Meteorito Bishunpur (LL 3.15)

O meteorito Bishunpur é um dos mais primitivos e também um dos mais estudados na literatura por esta sua característica. No microscópio ótico, a catodoluminescência amarela, vermelha e azul também pode ser observada, como mostrado na figura 37, devido à sua composição química mineral ser muito semelhante ao meteorito NWA8276.

Quando testadas as tensões de aceleração na CL-EPMA, observou-se que nas regiões que deveriam aparecer o amarelo, o mesmo não foi detectado com tensão aplicada de 15 keV e tempos de 2 e 4 mseg/pixel (Figuras 38a e 39a). As demais cores, como vermelho e azul foram observadas normalmente.

Como mostra as figuras 38b e 39b, apenas com a aplicação da RF o amarelo foi evidenciado. Quando aplicada a tensão de 20 keV e tempo mínimo de 2 mseg/pixel, o vermelho e azul foram emitidos, juntamente com a CL amarela de maneira discreta e pouco intensa, que por sua vez foi realçada e confirmada com a aplicação da RF na composição das imagens RGB (Figura 40).



Figura 37: CL-OM do meteorito Bishunpur com côndrulos emitindo catodoluminescência com as cores azul, amarelo, verde e vermelho. Matriz vítrea com pouco sinal catodoluminescente. (Condição Analítica: 15 keV e 0,7 mA).



Figura 38: CL-EPMA do meteorito Bishunpur emitindo as cores azul e vermelho nos mesmos côndrulos quando analisados através de CL-OM. Contudo, o verde foi pouco observado e a cor amarela não foi emitida na imagem <u>a</u>, no qual não foi aplicada a razão fotoelétrica. Na imagem <u>b</u>, utilizando a RF = R35, G30, B20, a cor amarela, importante na classificação, pode ser observada como sinal catodoluminescente. (Condição Analítica: 15 keV, 7 nA, 2 mseg/pixel, 700 V).



Figura 39: CL-EPMA do meteorito Bishunpur. a) RF= R1, G1, B1; b) RF = R35, G30, B20 (Condição Analítica: 15 keV, 7 nA, 4 mseg/pixel, 700 V).



Figura 40: CL-EPMA do meteorito Bishunpur. a) RF= R1, G1, B1; b) RF = R35, G30, B20. (Condição Analítica: 20 keV, 7 nA, 2 mseg/pixel, 700 V).

5.2.1.3 Meteorito Buritizal (LL 3.2)

O meteorito Buritizal foi recentemente classificado por Salaverry (2017) como um condrito ordinário LL 3.2, pertencente ao seleto grupo dos meteoritos mais primitivos, no qual o resultado de CL-OM foi utilizado como parâmetro para a classificação. O resultado através do microscópio ótico revelou as cores principais, tendo uma dominância do azul, porém com forte presença do vermelho. Devido ao caráter primitivo, alguns poucos côndrulos possuem mesostasis que emitem CL com comprimento de onda na região do amarelo do espectro eletromagnético, como o côndrulo da Figura 41.



Figura 41: CL-OM do côndrulo do meteorito Buritizal emitindo catodoluminescência vermelho escuro (*dull red*) nos grãos de olivina e piroxênio e amarelo na mesostasis com composição feldspática. No entorno do côndrulo, matriz vítrea com emissão no azul de alguns pequenos grãos cristalizados de plagioclásio. (Condição Analítica: 15 keV e 0,7 mA).

Os experimentos realizados através da CL-EPMA no mesmo côndrulo foram realizados sem o aumento do tempo para 4 mseg/pixel, uma vez observado que tal condição não causa variações na emissão de luminescência dos silicatos, frente ao tempo total de análise. Assim, o meteorito Buritizal foi analisado variando somente a tensão do raio catódico (15 e 20 keV) e a aplicação da Razão Fotoelétrica à imagem final de CL-EPMA, como pode ser visto nas figuras 42 e 43.



Figura 42: CL-EPMA do côndrulo do meteorito Buritizal. a) RF= R1, G1, B1; b) RF = R35, G30, B20. (Condição Analítica: 15 keV, 7 nA, 2 mseg/pixel, 700 V).



Figura 43: CL-EPMA do côndrulo do meteorito Buritizal. a) RF= R1, G1, B1; b) RF = R35, G30, B20. (Condição Analítica: 20 keV, 7 nA, 2 mseg/pixel, 700 V).

A tensão de 15 keV não revelou a emissão do amarelo em uma parte da região circulada na Figura 42a, assim como o aumento da energia aplicada ao feixe eletrônico proporcionou uma emissão muito discreta na mesma região, como pode ser visto na Figura 43a.

Contudo, quando aplicada a Razão Fotoelétrica ao resultado de CL-EPMA, a catodoluminescência existente na mesma região, em tal faixa de comprimento de onda, foi revelada.

Este resultado demonstra a sutil necessidade de compensar a deficiência das PMTs pancromáticas em microscópios eletrônicos, quando as cores reveladas são critérios importantes em uma análise de catodoluminescência.

5.2.2 TENSÃO DA FOTOMULTIPLICADORA E RAZÃO FOTOELÉTRICA

Com base nos resultados obtidos a partir dos meteoritos NWA8276 e Bishunpur, descartou-se a necessidade de utilizar tempos maiores de leitura em cada pixel, reduzindo assim o tempo de análise.

A tensão do raio catódico de 20 keV foi escolhida como parâmetro para a continuação dos demais experimentos. Apesar dessa quantidade de energia não proporcionar uma melhora significativa na detecção das cores, em particular o amarelo, testes anteriores mostraram que este valor de tensão pode auxiliar a obter melhores resultados.

Assim, outro parâmetro analítico foi testado, como a tensão de 1.000 V aplicada à fotomultiplicadora, no qual, convencionalmente, era adotado o valor de 700 V para transformar e amplificar o sinal catodoluminescente.

Considerando os resultados preliminares, os meteoritos Bishunpur e Buritizal foram analisados com um raio catódico de 1 µm e 20 keV, 7 nA de corrente passando pela amostra, com um tempo de análise de 2 mseg/pixel e 1.000 V de tensão na PMT. Isto porque ambos os meteoritos apresentaram deficiência no

amarelo em todas as condições anteriormente testadas. A Razão Fotoelétrica (R35, G30, B20) também foi utilizada na soma das imagens RGB.

5.2.2.1 Meteorito Bishunpur (LL 3.15)

Nos resultados preliminares foi observado que o feixe eletrônico com maior energia (20 keV) e o aumento do tempo de análise não revelaram efetivamente a presença da cor amarela nas análises de CL-EPMA, exceto quando utilizado o recurso da Razão Fotoelétrica.

Por esta razão, foi aplicada uma tensão mais elevada na PMT, a fim de verificar se tal condição poderia melhorar a resposta catodoluminescente na EPMA. Contudo, a Figura 44 evidencia que tal aumento na tensão não foi suficiente para revelar o amarelo presente na mesostasis, apenas quando, novamente, aplicada a Razão Fotoelétrica à imagem.



Figura 44: CL-EPMA do meteorito Bishunpur. a) RF= R1, G1, B1; b) RF = R35, G30, B20 (Condição Analítica: 20 keV, 7 nA, 2 mseg/pixel, 1.000 V).

5.2.2.2 Meteorito Buritizal (LL 3.2)

O amarelo presente na mesostasis de um dos côndrulos do meteorito Buritizal foi revelado através da CL-EPMA em tais condições analíticas, porém com uma pequena região com deficiência na emissão de cor, destacada na Figura 45a. Quando aplicada a Razão Fotoelétrica ao resultado, a região, anteriormente com fraca emissão luminescente, passou a evidenciar a cor amarela (Figura 45b).



Figura 45: CL-EPMA do meteorito Bishunpur. a) RF= R1, G1, B1; b) RF = R35, G30, B20 (Condição Analítica: 20 keV, 7 nA, 2 mseg/pixel, 1.000 V).

Diante dos testes apresentados até o momento, variando diferentes condições analíticas, tanto na Microssonda Eletrônica, quando na fotomulplicadora que detecta o sinal catodoluminescente, foi determinada uma condição analítica ideal. Assim, para realizar uma análise de CL-EPMA utilizando uma PMT pancromática, os parâmetros analíticos são: Tensão do raio catódico: 20 keV; Diâmetro do feixe: 1 µm; Corrente: 7 nA; Tempo de aquisição: 2 mseg/pixel; Tensão da PMT: 1.000 V e aplicação da Razão Fotoelétrica à imagem final: R35, G30, B20.

Todavia, além dos resultados qualitativos através da observação das cores nas imagens, existe uma forma quantitativa de comparar tais resultados e validar a metodologia discutida na presente tese, como será visto a seguir.

5.3 Índice de Cor dos Meteoritos Condríticos

Como já abordado anteriormente, outra maneira de avaliar os resultados de CL e estabelecer um critério para classificar os meteoritos é através do Índice de Cor (IC), mostrado na Equação 14. Nos condritos ordinários, como é o caso do presente estudo, considera-se apenas o valor médio dos pixels azul e vermelho, pois a variação da CL nesses meteoritos é em função do metamorfismo termal.

A fim de comparar os resultados de IC da literatura e do presente estudo, é necessário obter a resposta luminescente não só de uma pequena região, como foi realizado até o momento, mas, sim, de uma amostragem mais ampla do meteorito.

Para tal, foram obtidas as imagens de CL-EPMA da lâmina inteira dos meteoritos, utilizando a condição analítica determinada como ideal nos experimentos do presente trabalho (1 µm, 20 keV, 7 nA, 2 mseg/pixel, 1.000 V). A medida de valor médio dos pixels foi realizada através do histograma das imagens coloridas, separando os canais R, G e B previamente, das imagens de CL-EPMA com e sem a aplicação da razão fotoelétrica (R35, G30, B20), como mostrado no exemplo da Figura 46.

Alguns desses meteoritos são condritos ordinários primitivos do tipo 3, também analisados através de CL-OM em Akridge *et al.* (2004), sendo eles o Bishunpur, Chainpur, Hedjaz e Mezo-Madaras. A comparação das imagens coloridas obtidas através das diferentes técnicas e aplicação da RF, como resultado qualitativo, pode ser vista na Figura 47 e nos Anexos A – D, com imagens ampliadas.



Figura 46: Histogramas das imagens R, G e B da CL-EPMA do meteorito Bishunpur, com e sem Razão Fotoelétrica aplicada ao resultado. O histograma informa os valores médios dos pixels de cada canal RGB que compõe a imagem colorida. Programa utilizado: Photoshop

Além destes, o meteorito Alfianello, amplamente conhecido como tipo 6, e o recente meteorito brasileiro Santa Filomena (tipo 5-6) também foram analisados através da CL-EPMA em tais condições (Anexos E e F). Os valores de IC da literatura e do presente estudo encontram-se na Tabela 7 e no gráfico da Figura 48.



Figura 47: Em ordem, de cima para baixo, resumo dos resultados de catodoluminescência nos meteoritos Bishunpur, Chainpur, Mezo-Madaras e Hedjaz, com as respectivas técnicas analíticas. Os resultados de CL-OM e CL-EPMA do meteorito Hedjaz não foram realizados com a mesma lâmina.

Tabela 7: Valores médios das cores vermelho, verde e azul das imagens coloridas de CL dos meteoritos do tipo condrito ordinário, com seus respectivos valores de IC, obtidos em Akridge *et al.* (2014). Em negrito, os meteoritos analisados no presente trabalho através da CL-EPMA.

Тіро	Condrito Ordinário	VERMELHO		VERDE		AZUL		IC
Petrogáfico		mean	σ	mean	σ	mean	σ	
3.0	Semarkona 1 Lit.	62	62	58	33	55	32	0,89
	Semarkona 2 Lit.	62	57	15	25	15	17	0,24
	Semarkona 3 Lit.	95	58	31	47	41	40	0,43
	Semarkona 4 Lit.	62	52	25	22	34	12	0,55
	Semarkona 5 <i>Lit.</i>	80	59	31	28	45	13	0,56
	Semarkona 6 Lit.	55	68	38	20	39	12	0,71
3.1	Krymka <i>Lit.</i>	76	50	45	44	61	48	0,80
3.1	Bishunpur <i>Lit</i> .	46	48	42	34	38	37	0,83
	Bishunpur ¤	28	32	25	27	35	33	1,26
	Bishunpur *	11	23	10	25	11	28	1,00
	Bishunpur **	8	17	9	22	12	29	1,50
3.1	Roosevelt County Lit.	100	49	60	44	70	47	0,70
3.3	St Mary's County Lit.	54	31	56	43	81	46	1,50
3.4	ALHA 77214 <i>Lit.</i>	81	29	62	40	66	52	0,81
3.4	Chainpur <i>Lit.</i>	59	44	56	49	79	64	1,34
	Chainpur ¤	32	15	32	21	47	31	1,48
	Chainpur *	10	22	11	32	12	36	1,20
	Chainpur **	6	14	9	27	13	37	2,17
3.6	Yamato 790448 Lit.	65	40	43	50	58	53	0,89
3.7	Ngawi <i>Lit.</i>	88	44	74	52	89	50	1,01
3,7	Mezo Madaras <i>Lit.</i>	69	36	63	49	74	56	1,07
	Mezo Madaras 🛛	20	9	24	13	36	20	1,80
	Mezo Madaras *	8	17	18	37	25	45	3,13
	Mezo Madaras **	4	9	12	29	27	46	6,75
3.8	Dhajala <i>Lit.</i>	80	25	56	45	120	48	1,50
4	Acfer 028 <i>Lit.</i>	126	38	103	58	119	60	0,94
4	Allan Hiils 81029 Lit.	112	41	65	94	126	66	1,13
5	Fayetteville Lit.	44	28	89	56	120	66	2,73
5	Plainview Lit.	62	24	91	59	123	66	1,98
56	Santa Filomena *	8	18	23	40	35	51	4,38
	Santa Filomena **	4	11	14	29	35	51	8,75
6	Alfianello *	4	15	7	19	24	47	6,00
	Alfianello **	2	5	4	12	24	48	12,0
3,7 - 6	Hedjaz <i>Lit.</i>	96	22	78	36	82	59	0,85
	Hedjaz ¤	15	8	26	14	50	29	3,45
	Hedjaz *	5	15	14	31	25	43	5,00
	Hedjaz **	2	8	8	23	26	44	13,00

Lit. Valores obtidos na literatura em Akridge et al. (2004)

¤ CL-OM obtido no trabalho de mestrado da autora

* Valores obtidos nas imagens CL-EPMA com aplicação da Razão Fotoelétrica (RF)

** Valores obtidos nas imagens CL-EPMA sem aplicação da Razão Fotoelétrica (RF)



Figura 48: CL em resposta ao metamorfismo. Índice de cor azul pelo vermelho para as imagens CL de condritos ordinários, onde o IC aumenta em função do tipo petrográfico. Estudos detalhados sugerem que esta tendência reflete na destruição da forsterita e enstatita com CL vermelho e criação de feldspato albítico cristalizado emitindo CL azul.

Lit. Valores obtidos na literatura em Akridge et al. (2004)

Média dos valores do Semarkona = 0,56

¤ CL-OM obtido no trabalho de mestrado da autora

* Valores obtidos nas imagens CL-EPMA com aplicação da Razão Fotoelétrica (RF)

** Valores obtidos nas imagens CL-EPMA sem aplicação da Razão Fotoelétrica (RF)

6 DISCUSSÃO

O trabalho realizado nesta tese de doutorado concentrou-se nos aspectos que influenciam o sinal de catodoluminescência obtido através de uma Microssonda Eletrônica, além da possibilidade de se obter resultados em imagem colorida para os fins já mencionados.

O processo de geração e detecção CL foi revisado, assim como as condições analíticas aplicadas, procurando alcançar o melhor conjunto de tais condições, a fim de garantir um resultado mais confiável e próximo das cores reais observadas através de microscópio ótico.

Os experimentos apresentados evidenciam que quando um sinal não é detectado, não significa que ele não foi emitido, mas, sim, depende de uma condição analítica adequada para detectar sua presença. O processo de emissão da luminescência do material até a sua aquisição em forma de imagem influencia diretamente no resultado final e, por consequência, na interpretação dos dados.

Dessa forma, é de extrema importância compreender as diferentes etapas do processo, assim como a influência dos parâmetros analíticos para determinar quais condições são necessárias para obter uma resposta com menor perda possível de sinal e uma melhor otimização de aquisição de resposta luminescente.

Considerando tais aspectos explanados ao longo do trabalho e os resultados experimentais obtidos, os parâmetros analíticos puderam ser determinados como critério para aquisição da catodoluminescência através de microscópios eletrônicos, que utilizam o sistema de filtros RGB e fotomultiplicadora. Isto porque ficaram evidentes que as perdas de sinal estão mais presentes durante a transmissão e detecção da CL, que afetam o resultado final, necessitando, assim, de uma metodologia empregada de forma satisfatória. A seguir, a escolha de cada valor dos principais parâmetros analíticos será discutida separadamente.

6.1 Diâmetro do Feixe Eletrônico: 1 µm

O primeiro parâmetro previamente determinado foi o diâmetro do feixe. Através das simulações do programa CASINO, foi possível observar que o sinal CL é produzido em diferentes profundidades de interação feixe-amostra (eixo z) e alcança profundidades maiores em função da energia dos elétrons em keV.

Porém, quando avaliada a emissão de catodoluminescência no eixo xy, observa-se que o sinal é gerado próximo ao local de incidência do raio catódico. Assim, o volume de produção de catodoluminescência depende fortemente da energia do feixe de elétrons, no entanto, a maior parte da luz é gerada de uma região próxima ao ponto de impacto do feixe (Chatterjee, 2017).

Como já mencionado, ao trabalhar em amostras complexas, o tamanho reduzido do feixe garante uma melhor resolução espacial das análises quantitativas e das imagens, principalmente no sistema de varredura em que são realizados os mapas de catodoluminescência.

Uma das vantagens de trabalhar com um diâmetro reduzido do feixe é a redução da sobreposição de sinal no sistema de varredura. Contudo, apesar do sistema termiônico (filamento de W) poder fornecer corrente suficiente (~10 nA) para

uma análise eficaz de EDS, WDS e catodoluminescência, com diâmetros entre 0,1 a 1,0 µm, esta redução proporciona uma perda de brilho nos resultados de imagem.

Apesar da perda de brilho do sinal luminescente, optou-se como melhor condição analítica o diâmetro do raio catódico de 1 µm. Este é o menor diâmetro de feixe permitido na Microssonda Eletrônica JXA 8230, que possui canhão de elétrons com filamento termiônico de tungstênio. Este canhão difere do sistema *Field Emission Gun* (FEG), encontrado em alguns microscópios eletrônicos, no qual o filamento também é composto de W, porém o feixe é gerado por um forte campo eletrostático que induz a emissão de elétrons, com diâmetro alcançando a ordem dos nanômetros.

6.2 Corrente: 7 nA

O segundo parâmetro determinado foi a corrente, principalmente por já se ter um conhecimento amplo na literatura da volatilidade e mobilidade dos elementos leves como o sódio, quando a amostra é bombardeada por um feixe eletrônico.

Além disso, trabalhos específicos de catodoluminescência em quartzo, obtidos através de microscópios eletrônicos, utilizam correntes entre 1 a 10 nA, como pode ser visto em Boggs *et al.*, (2001), Hamers & Drury (2011) e Hamers *et al.*, (2017). Por esta razão, correntes nesta faixa são as ideais para a obtenção de CL em silicatos, compostos de elementos de baixo número atômico, como os condritos, a partir de microscópios eletrônicos.

Na dissertação de mestrado da autora, onde foram realizados os primeiros testes comparativos entre as técnicas de CL, foi aplicada um alto valor de corrente

(70 nA), no qual foram obtidos resultados promissores, porém não suficientes para a observância do amarelo na mesostasis feldspática.

Dessa maneira, devido à grande presença do Na em minerais silicáticos nos meteoritos condríticos, como a albita, e a mesma ter enorme relevância nos resultados de CL, o valor escolhido neste trabalho para a corrente foi 10 vezes menor, em torno de 7 nA. Este valor encontra-se longe do limite mínimo desta faixa ideal, que pode comprometer a qualidade da imagem, e se aproxima da corrente máxima ideal (10 nA) para esse tipo de amostra.

6.3 Tempo de Análise: 2 milissegundos/pixel

O tempo de análise foi outro parâmetro estabelecido logo nos primeiros experimentos. Primeiramente, pela presença de elementos químicos leves de alta volatilidade que compõem minerais silicáticos nos condritos, como Na, Al e K, como ilustrado na Figura 23. A principal perda do sódio ocorre dentro do primeiro minuto de análise, independente da corrente aplicada, no qual essa perda é atenuada com correntes menores, como a de 10 nA.

O segundo fator determinante para a escolha do tempo mínimo de varredura foram os testes realizados nos meteoritos NWA 8276 e o Bishunpur (Figuras 35, 36 e 39). Foram realizados testes variando a tensão de aceleração e o tempo de 2 e 4 mseg/pixel.

Os resultados mostraram que não houve mudança na resposta catodoluminescente da mesostasis amarela em função do aumento do tempo de varredura. De acordo com Reed (2005), o bombardeio prolongado de elétrons tende

a causar uma diminuição da intensidade, uma vez que pode causar danos físicos à amostra, algumas vezes irreversíveis.

Outro dado experimental, que levou à conclusão do melhor tempo de aquisição, foi a observação da luminescência em pequenos cristais de apatita presentes nos meteoritos mais metamorfizados, como o Mezo-Madaras (Anexo C).

Como discutido previamente na dissertação de mestrado da autora, minerais como apatita, calcita e fluorita possuem um efeito fosforescente nas suas respostas luminescentes (Gotze & Kempe, 2008). Isso ocorre devido a uma "longa vida" no estado excitado, ou seja, o tempo entre a excitação do elétron e a emissão da luminescência é maior, ocasionando uma pós-luminescência, o que gera algumas vezes a falta de sinal CL de tais minerais no resultado.

Esse efeito não é visto em CL-OM, pois o feixe é estacionário, porém nas análises de CL-EPMA as imagens são obtidas através de um feixe que varre a amostra e possui um tempo de análise em cada pixel. Com isso, algumas vezes o tempo aplicado pode ser menor do que o tempo necessário para a emissão de luz, e dessa forma a CL do mineral não é observada. Para reduzir este efeito, Gotze & Kempe (2008) sugerem aumentar a magnificação da área da amostra ou optar por uma velocidade baixa de varredura, aumentando o tempo de análise em cada pixel.

Contudo, as análises de CL-EPMA em que foram adquiridas as respostas luminescentes dos condritos em toda a lâmina foram realizadas a partir da condição analítica ideal, pré-estabelecida devido à observação da cor amarela na mesostasis dos côndrulos, obtidos com tempo mínimo de 2 milissegundos por pixel. Assim, o conjunto de parâmetros aplicados, incluindo a Razão Fotoelétrica, foi determinante para a observância das cores principais para a classificação dos condritos ordinários primitivos, assim como para a observação da luminescência de fosfatos, aplicando o tempo mínimo de aquisição do sinal CL.

A Figura 49a mostra a CL-OM de um côndrulo do meteorito Mezo-Madaras composto por olivina rica em Fe sem emissão de CL, mesostasis feldspática com luminescência na cor azul e dois cristais de apatita nas bordas, emitindo CL nas cores amarela e vermelha.

Na comparação com as imagens de CL-EPMA (Figuras 49b, c) é mostrado o resultado obtido com o tempo mínimo para aquisição de sinal, com e sem a aplicação da Razão Fotoelétrica, respectivamente.

Como pode ser visto na figura 49c, as cores dos fosfatos, antes não observadas, foram reveladas após a utilização da RF no resultado de CL-EPMA. O mesmo comportamento pode ser visto no resultado do meteorito Alfianello (Anexo F), no qual o grão de fosfato com tonalidade rosa/vermelho foi revelado com o tempo mínimo de 2 mseg/pixel e aplicação da razão fotoelétrica, porém o mesmo grão não era evidenciado sem a RF.



Figura 49: Côndrulo do meteorito Mezo-Madaras. a) CL-OM com as condições analíticas de 15 keV e 0,7 μA, exibindo a luminescência azul na mesostasis feldspática do côndrulo, a CL com as cores amarela e vermelha nos cristais de apatita nas bordas do côndrulo e olivina barrada rica em ferro sem emitir luminescência. b) CL-EPMA com as condições de 20 keV, 7 nA, 2 mseg/pixel, 1.000 V e sem Razão Fotoelétrica. c) CL-EPMA com as condições de 20 keV, 7 nA, 2 mseg/pixel, 1.000 V com Razão Fotoelétrica aplicada, onde a luminescência do fosfato é evidenciada, quando comparado ao resultado sem RF.

6.4 Tensão de Aceleração: 20 keV

6.4.1 SIMULADOR MONTE CARLO

Um conjunto de simulações de trajetória de elétrons foi executado para produzir dados de taxas de profundidade, como uma função da tensão do feixe para uma corrente de feixe constante (um número constante de trajetórias de elétrons simuladas). Estes foram usados para calcular os valores de profundidade de interação feixe-amostra e onde são geradas as intensidades CL emitida a partir de um condrito ordinário com densidade próxima ao grupo químico H.

Analisando a produção de CL no simulador CASINO nas diferentes tensões de 10, 15, 20 e 25 keV, observou-se nos gráficos de <u>Raio</u> versus % <u>Intensidade CL</u> (Figuras 29 - 32) que uma porcentagem maior de sinal luminoso é produzida próximo à região alvo (~20 a 70 nm), ou seja, no centro do volume de interação feixeamostra. Assim, a variação de tensão não faz aumentar significativamente este raio (interação que ocorre nos eixos *xy*), considerando um feixe com 1 µm de diâmetro. Em relação à profundidade de interação inelástica do feixe-amostra (eixo *z*), ela aumenta conforme o aumento da tensão de aceleração do feixe primário, onde os elétrons do feixe ganham mais energia, atingindo, desta maneira, profundidades maiores, expressa na Equação 13 ($R_{K0} = \frac{0.02764}{(Z^{0.89}\rho)} E_0^{1.67}$), que também considera a densidade da amostra.

Contudo, em relação ao sinal de CL emitido após essa interação, considerando a profundidade, observa-se que ela é mais bem distribuída ao longo de diferentes valores do eixo Z, tendo um pico entre 3,8% e 4,8% de intensidade de CL, quando aplicada as diferentes tensões. Nesses percentuais máximos de intensidade de CL em relação a Z, a profundidade máxima foi menor que 1 µm em todas as tensões. A média de profundidade com a máxima de intensidade foi de aproximadamente 500 nm, sendo este um valor de Z que se aproxima às máximas emissões de CL em 15 e 20 keV (400 nm e 600 nm, respectivamente).

Como pode ser observado no gráfico da Figura 50a, a profundidade de interação feixe-amostra aumenta com um comportamento exponencial, devido ao seu coeficiente de determinação ser mais próximo do valor de 1 ($R^2 = 0,9986$), quando comparado à sua linha de tendência linear com R^2 igual a 0,9618.

Analisando as linhas de tendência aplicadas ao resultado de profundidade de emissão CL em função da tensão (Figura 50b), tem-se que o crescimento da curva não segue o mesmo comportamento exponencial, demonstrando um caráter mais linear com R^2 igual a 0,9888. Apesar do coeficiente de determinação para a linha de tendência exponencial apresentar um valor próximo à linear ($R^2 = 0,9869$), o coeficiente angular, também chamado de taxa de variação, de ambas as equações da reta demonstra que as profundidades de interação e emissão CL crescem proporcionalmente diferentes, com valores de 920 e 0,23, respectivamente.

Isto porque, para uma corrente de feixe constante, a potência do feixe aumenta linearmente com a energia dos elétrons do feixe em keV (a "energia do feixe de elétrons primários" E_p). Isso resulta em um aumento linear no número de fótons gerados em um material uniforme. No entanto, considerando a penetração do feixe na amostra, a profundidade aumenta com a energia do feixe, aproximadamente a uma taxa exponencial de E_p^n , onde n = 1,75, de acordo com Holt & Napchan (1994). Todavia, a absorção dos fótons gerados na amostra, como mostra a equação 6 $(L_{(Z)} = Lo exp(-\alpha Z))$, assim como os fenômenos de reflexão e refração das equações 7 e 9, respectivamente, resultam em perdas de sinal luminescente, onde grandes valores do coeficiente de absorção (α) levam a uma diminuição na intensidade de emissão do sinal de CL.

Como já abordado, o coeficiente de absorção em função do comprimento de onda é um parâmetro fundamental que descreve a interação dos fótons com um material. A Equação 8 ($\alpha = \frac{4\pi K}{\lambda}$) evidencia que ambos são grandezas inversamente proporcionais, no qual comprimentos de onda menores, ou seja, mais energéticos, são mais absorvidos. Por esta razão, o α causa uma variação na intensidade de CL, sendo um dos fatores que influenciam a intensidade de catodoluminescência final (ICL), dada pela Equação 10 ($I_{CL} = \sum_i (\Omega/4\pi) F_A^i F_R^i F_I I_{gen}^i$).

Os experimentos promovidos através do simulador Monte Carlo demonstraram que, mesmo com valores altos de *Ep*, alcançando maiores profundidades de interação inelástica na amostra, através do aumento da tensão do feixe primário, não significa obter maiores intensidades de emissão de CL. Além disso, a porcentagem máxima de intensidade em função da profundidade de emissão foi menor do que 5%, como pode ser visto nas figuras 28 - 31. Por tais razões discutidas até o momento, as tensões de aceleração mais adequadas para a análise de catodoluminescência em microscópios eletrônicos é entre 15 e 20 keV.



Figura 50: Resultados do Simulador Monte Carlo em diferentes tensões de aceleração e suas linhas de tendência linear e exponencial, com as respectivas equações e coeficiente de determinação. a) Gráfico da profundidade de interação do feixe eletrônico com a amostra em função da tensão, em micrômetros. b) Gráfico da profundidade de emissão CL na amostra em um máximo de intensidade, em micrômetros.

6.4.2 ANÁLISES EXPERIMENTAIS

A partir de tais resultados de simulação, foram realizados testes na Microssonda Eletrônica, mantendo a corrente em 7 nA e o tempo de 2 mseg/pixel, porém variando não só a tensão de aceleração entre 15 e 20 keV, como também a tensão aplicada à fotomultiplicadora (PMT) e a Razão Fotoelétrica.

Assim, baseado qualitativamente nos resultados de imagem colorida, primeiramente, não foi evidenciado uma diferença ou deficiência de emissão CL no meteorito mais primitivo NWA8276, quando variada a tensão do feixe (Figuras 34 - 36). Contudo, no meteorito Bishunpur, a mesostasis amarela não foi evidenciada em 15 keV e discretamente revelada com o aumento para 20 keV, mesmo aumentando também a tensão da PMT de 700 para 1.000 V. Apenas com a aplicação da Razão Fotoelétrica, foi possível revelar a cor amarela através da CL-EPMA (Figuras 38, 40 e 44).

O mesmo comportamento pode ser visto no côndrulo do meteorito Buritizal, onde uma pequena região da mesostasis amarela apresentou deficiência de detecção do sinal CL, no qual foi melhorado o registro qualitativo da emissão apenas com a compensação proporcionada pela RF (Figuras 42, 43 e 45). Por tais razões, a tensão em 20 keV provou ser o valor mais adequado para o referido parâmetro analítico.

6.5 Tensão da Fotomultiplicadora: 1.000 V

Microscópios eletrônicos geralmente possuem como sistema de detecção do sinal catodoluminescente uma fotomultiplicadora que converte os fótons de luz emitidos pela amostra em elétrons. Esses detectores de luz são projetados para converter baixos níveis de sinal luminescente em sinal elétrico com uma amplitude razoável para evitar deterioração do sinal.

Como foi visto ao longo do trabalho de investigação, os tubos PMTs exercem forte influência no resultado final, seja ele qualitativo ou quantitativo, causando deficiências de detecção do sinal e possíveis erros de interpretação, principalmente na classificação de meteoritos primitivos.

Assim, buscou-se, através de análises experimentais na CL-EPMA, métodos para otimizar os resultados e minimizar as deficiências. Uma das alternativas propostas foi aumentar a tensão aplicada ao tubo PMT, que inicialmente baseou-se no valor de 700 V, sugerido pelo manual da fabricante Hamamatsu.

Essa tensão é usada para promover o efeito fotoelétrico no sistema de detecção de CL, no qual mais fotoelétrons são gerados, amplificando mais o sinal à medida que aumenta a energia fornecida ao tubo. Isto porque, se a tensão for baixa logo no primeiro dinodo (fotocatodo), o número de fotoelétrons produzidos será baixo e, consequentemente, a quantidade de elétrons secundários nos demais dinodos será baixa também, diminuindo assim a eficiência da coleta e a amplificação da corrente, chamada de *Gain*.

O *Gain*, representado matematicamente como a razão entre a corrente de saída do ânodo e a corrente fotoelétrica do fotocatodo, é mostrado na Equação 12 $(GAIN = \frac{AnodeSensitivity}{CathodoSensitivity} = \frac{74.10^4 (A/W)}{74.10^{-3} (A/W)} = 10^7)$. Esta equação revela que quando aplicada uma tensão de 1.000 V à PMT, tomando os valores da tabela 3 em 400 nm (λ que apresenta maior sensibilidade), tem-se um ganho na ordem de 10⁷ na resposta analítica da PMT. Porém, quando aplicada uma tensão de 700 V ao tubo, este ganho na eficiência luminosa reduz para a ordem de 10⁶.

Considerando tais valores de ganho, assim como 1.250 V o valor máximo de tensão permitida pela fabricante, optou-se em aumentar essa tensão de 700 para 1.000 V, a fim de verificar se este aumento seria suficiente para compensar as deficiências observadas na detecção do sinal luminoso dos meteoritos. Contudo, como foi verificado experimentalmente, esse aumento no valor de *Gain* não proporcionou mudanças efetivas no resultado final.

O gráfico contido na Figura 17, que mostra a eficiência quântica da fotomultiplicadora Hamamatsu, modelo R955P, em função das faixas do comprimento de onda, evidencia que a transformação do sinal luminoso em eletrônico não tem a eficiência nas diferentes faixas de energia. Esta deficiência de resposta dos tubos PMT é pouco explorada e discutida na literatura, porém, como visto, pode não revelar emissões de CL importantes.

Como forma de compensar este problema, Frelinger *et al.* (2015) sugeriram que os filtros vermelho e verde requerem tensões na PMT mais elevadas para produzir emissões CL suficientes e reduzir a perda de sinal. Para isso, deveria aplicar um aumento de tensão entre 200 e 300 V para o filtro vermelho e 150 a 200 V para o filtro verde, para obtenção de imagens coloridas a partir de fotomultiplicadoras pancromáticas.

Todavia, apesar desse método procurar compensar a deficiência da eficiência quântica, ele acaba se tornando uma maneira empírica de corrigir a perda de sinal. Por esta razão, neste trabalho, buscou-se uma compensação mais precisa e reprodutiva, utilizando uma metodologia científica para determinar uma real proporção de compensação para as faixas energéticas do vermelho, verde e azul, no qual foi determinada e chamada de Razão Fotoelétrica (Tabela 3).

6.6 Razão Fotoelétrica: R35, G30, B20

A imagem monocromática de CL obtida nos microscópios eletrônicos requer três varreduras na mesma área da amostra usando filtros vermelho, verde e azul, que são mescladas para produzir uma imagem de "cor verdadeira".

A Razão Fotoelétrica foi desenvolvida para compensar a deficiência da eficiência quântica da PMT utilizada neste trabalho. É importante ressaltar que esta proporção encontrada e determinada como RF é baseada na eficiência quântica de uma fotomultiplicadora pancromática específica, utilizada nos experimentos em discussão. No caso de utilização de outros tubos PMT, se faz necessário observar as especificações do fabricante, seguindo a mesma metodologia aqui empregada para encontrar tal proporção de compensação das faixas de cores.

Assim, como mostrado na tabela 7, considerando os valores de *Radiant Sensitivity* em função das faixas de comprimento de onda, encontrou-se uma proporção de 35 para as imagens monocromáticas utilizando o filtro vermelho, 30 para as imagens com sinal luminescente em verde e 20 para o azul. Dessa maneira, a cor vermelha, que é mais prejudicada durante a transformação e amplificação do sinal luminoso, possui um "peso" maior na composição da imagem colorida, sendo o inverso para a cor azul.

Esta proporção foi aplicada a todos os resultados de imagem colorida, a partir da mescla dos resultados monocromáticos RGB, e evidenciou ser um excelente método para compensar as perdas de sinal que ocorrem no verde e principalmente na região do λ vermelho.

Com exceção do meteorito NWA8276, que não apresentou deficiências nas emissões das cores, a Razão Fotoelétrica compensou o amarelo da mesostasis, não evidenciado totalmente ou parcialmente nos meteoritos Bishunpur e Buritizal, respectivamente, independente das demais condições analíticas aplicadas.

A partir da comparação qualitativa apresentada entre a CL-OM, CL-EPMA sem RF e CL-EPMA com RF, pode-se observar que a Razão Fotoelétrica proporcionou a observação dos tons de cores mais próximas das cores reais.

Aliado a isso, a RF é a garantia de observação de cores importantes no processo classificatório dos meteoritos, utilizando uma metodologia científica reprodutível e não de maneira empírica, que pode acarretar erros de interpretação. A partir dessa metodologia apresentada, qualquer microscópio eletrônico que tenha um detector de CL pancromático pode fazer uso deste recurso para obter melhores resultados analíticos.

6.7 Índice de Cor (IC)

Como mostrado na Equação 14, o Índice de Cor nos resultados de imagem de catodoluminescência é igual à razão entre os valores médios dos pixels azuis e pixels vermelhos para os condritos ordinários, baseado no trabalho de Akridge *et al.* (2004).

6.7.1 RESULTADO QUANTITATIVO EM PIXELS

Como definição geral, as imagens são compostas de pequenas unidades chamadas de pixels, cada um dos quais com um único valor numérico e não uma cor (Bankhead, 2014). Uma imagem digital é um arquivo composto por uma matriz de números, onde cada um deles identifica a cor ou intensidade do pixel de uma determinada posição da imagem (Gomes, 2011).

Quando os dados da imagem são exibidos, os valores de pixels são geralmente convertidos em quadrados de cores específicas, que nos dá uma impressão rápida do conteúdo da imagem. Contudo, quando se trata de processamento e análise da imagem, precisa-se ir além da exibição e aprofundar nos dados reais: os números.

Cada imagem separada de R, G e B é representada em 8 bits (1 byte), permitindo 256 níveis de cinza, variando de 0 a 255. Quando um pixel, de um determinado canal de cor, possui valores diferentes entre esses dois extremos, temse uma variedade de tons de cinza, que corresponde ao brilho. Quando os três canais de cores são mesclados para formar uma imagem colorida, o conjunto de valores RGB de um pixel, sendo (0, 0, 0) equivale a cor preta deste pixel, porém, se esse conjunto for (255, 255, 255), significa que esse pixel é totalmente branco.

No caso dessa matriz possuir valores diferentes de tais extremos, esse conjunto de números corresponde a uma determinada cor da imagem digital. Como afirma Gomes (2011), uma imagem formada predominantemente por pixels com tons de cinza baixos, próximos ao zero, é percebida como uma imagem escura, ou seja, com baixo brilho. Este é o caso dos valores de pixels dos resultados de CL-EPMA que estão listados na tabela 7, que são mais próximos de zero. Como já discutido, uma das razões para esse baixo brilho é devido à redução do diâmetro do feixe e da corrente. Da mesma forma, uma imagem que apresenta pixels com uma pequena variação de tons de cinza, é percebida como uma imagem com baixo contraste e vice-versa.

Assim, o brilho de uma imagem digital pode ser definido como a média dos tons de cinza de todos os pixels da imagem (Gomes, 2011). Esse valor médio, assim como o desvio padrão dessa média, pode ser adquirido consultando o histograma em qualquer programa de imagem, como ImageJ ou Photoshop, como exemplificado na Figura 46. Esse brilho, na realidade, é apenas uma sensação subjetiva produzida pela energia total que sai de uma fonte de luz, chamado de Luminância (Shea, 1998), como mencionado anteriormente.

Segundo Bankhead (2014), o valor de um pixel obtido através de uma microscopia de fluorescência está relacionado a um número de fótons detectados ou, mais tecnicamente, à carga dos elétrons produzidos pelos fótons que atingem um detector. É importante notar que os valores finais dos pixels não são exatamente iguais ao número de fótons convertidos, nem mesmo o número de elétrons detectados, apesar de serem bastante proporcionais.

No caso dos tubos PMTs, usados na CL-EPMA, são usados para detectar fótons para pixels únicos, enquanto que nas câmeras utilizadas na CL-OM, o sistema CCD é usado para detectar fótons para muitos pixels ao mesmo tempo. Com isso, as cargas dos elétrons produzidos pelos fótons que atingem o detector são quantificadas e, a partir dessas quantificações, os valores dos pixels são determinados. Uma carga maior indica mais fótons, o que se traduz em um valor de pixel mais alto.

Esse comportamento explica os resultados com filtro azul terem valores médios mais altos do que os demais filtros, pois, com a exceção dos meteoritos mais primitivos do tipo 3.0 a 3.2, o azul passa a ser a cor de catodoluminescência dominante nos meteoritos de tipos petrográficos mais elevados.

Assim, para obter uma razão dos valores médios dos pixels azul/vermelho de uma imagem de luminescência, no qual exige uma análise quantitativa confiável, é preciso ter alguns cuidados durante o processamento das imagens. Um erro muito comum é fazer o ajuste de brilho e contraste individualmente para cada canal, antes da combinação da imagem RGB.

Porém, tal ação faz mudar os valores médios de pixel de cada canal, mascarando o verdadeiro resultado e levando a interpretações equivocadas. Isto porque, se o brilho e o contraste forem ajustados, por exemplo, o valor do pixel subjacente será mudado, e, uma vez alterado, não poderá voltar aos seus valores originais (Bankhead, 2014).

Dessa maneira, os resultados de imagem RGB obtidos separadamente através dos filtros na CM-EPMA são salvos como dados "crus" sem tratamento, chamados de RAW. Eles então são convertidos para um formado de arquivo digital FITS (*Flexible Image Transport System*), usado para armazenar, transmitir e manipular imagens científicas, como, por exemplo, imagens de astrofotografia (Nogueira *et. al.,* 2010).

A partir dessas imagens é que se podem obter os valores médios dos pixels através do histograma. Após a avaliação quantitativa do resultado, a imagem pode ser otimizada, ajustando brilho/contraste, para realçar algumas regiões mais escuras, porém de maneira qualitativa.

6.7.2 POR QUE UTILIZAR A RAZÃO DE PIXELS AZUL/VERMELHO?

Os meteoritos do tipo condrito ordinário possuem emissões de luminescência diferentes, de acordo com o metamorfismo termal sofrido e, consequentemente, seu

tipo petrográfico. Essa mudança de comportamento catodoluminescente dos condritos ordinários em função do metamorfismo térmico é ilustrada na figura 29.

Assim, uma maneira de avaliar os resultados de CL de meteoritos condríticos é através do Índice de Cor, que no caso dos meteoritos do tipo condrito ordinário se dá pela razão do valor médio de pixels azul e pelo valor médio dos pixels vermelhos.

Os mais primitivos possuem mais grãos de olivina e piroxênios pobres em Fe²⁺, que por sua vez funciona como um elemento supressor de luminescência. Esses minerais também possuem elementos traços como Mn²⁺ e Cr³⁺, que atuam como ativadores do sinal luminescente.

Assim, tais silicatos emitem um vermelho intenso em meteoritos de tipo petrográfico baixo, perdendo sua propriedade luminescente conforme há um aumento de fayalita na solução sólida. Da mesma maneira, mudanças químicas ocorrem tanto na mesostasis feldspáticas dos côndrulos quanto na matriz, que se recristaliza e forma grãos maiores de plagioclásio, conforme o metamorfismo térmico seja mais atuante nesses meteoritos.

Dessa maneira, os plagioclásios mais anortíticos nos meteoritos mais primitivos emitem CL amarela devido à presença do Ca²⁺. Em condritos mais metamorfizados termicamente, os plagioclásios tornam-se mais albíticos, emitindo luminescência azul, principalmente pela presença de elementos traços ativadores de CL, como o Mn²⁺ e Fe³⁺ e/ou Cr³⁺ quando substituem o Al³⁺ na rede cristalina dos feldspatos.

Logo, o Índice de Cor proposto por Akridge *et al.* (2004) considera tal comportamento luminescente para determinar quantitativamente o tipo petrográfico dos condritos ordinários, onde há uma predominância da cor azul em tipos
petrográficos mais elevados e uma presença mais acentuada do vermelho em meteoritos mais primitivos.

6.7.3 COMPARAÇÃO ENTRE OS VALORES DE IC

O gráfico contido na figura 48 mostra de maneira geral todos os resultados de CL de meteoritos condríticos realizados por Akridge *et al.,* 2004 (CL-OM_{lit}.), assim como os obtidos no presente trabalho. O trabalho de catodoluminescência da literatura, realizado somente através da técnica de CL-OM, no qual tornou-se um dos critérios para classificação, serviu de parâmetro para as comparações e avaliações dos resultados quantitativos.

A figura 51 mostra uma comparação entre os resultados de CL-OM_{lit.} e quatro desses meteoritos obtidos na dissertação de mestrado da autora (CL-OM_{exp.}).

Primeiramente, observando os resultados de Akridge *et al.* (2004), é possível notar uma flutuação nos valores de IC, conforme o tipo petrográfico aumenta. Apesar de haver um aumento sutil nesses valores, o que é esperado para os tipos petrográficos maiores, esse aumento não se mostra constante, como revela o valor do coeficiente de determinação mais próximo de zero ($R^2 = 0,3021$).

Entretanto, utilizando a mesma técnica de aquisição CL e as mesmas condições analíticas, os meteoritos estudados no trabalho mostraram um resultado de IC com crescimento linear, ligeiramente proporcional ao tipo petrográfico ($R^2 = 0,8929$). Analisando separadamente o valor de desvio padrão do Bishunpur (0,31), Chainpur (0,10), Mezo-Madaras (0,51) e Hedjaz (1,83), tem-se que, com exceção do Hedjaz, os valores de IC dos resultados de CL-OM_{lit} e CL-OM_{exp.} são relativamente próximos. O IC do Hedjaz na literatura está abaixo do esperado para um tipo 3.7, em

comparação com outros meteoritos 3.7 também analisados, como o Mezo-Madaras e o Ngawi, e principalmente como o valor de IC através da CL-OM_{exp.}

A falta de um comportamento linear no resultado de IC da literatura pode ser atribuída à metodologia aplicada à época da realização experimental, uma vez que foram adquiridas fotografias das diferentes regiões do meteorito, onde depois de reveladas eram montados os mosaicos da imagem total e só então digitalizadas para a contagem dos pixels. Na metodologia atual, o registro da CL das pequenas regiões do meteorito é feito de maneira digital, onde as imagens são unidas em um programa de edição gráfica e realizada as contagens dos pixels.



Figura 51: Gráfico dos valores do Índice de Cor (IC = pixels azul/vermelho) de meteoritos condríticos através da técnica de CL-OM, disponíveis em Akridge *et al.*, 2004 e resultados obtidos no presente trabalho de pesquisa.

Os mesmos meteoritos estudados por CL-OM foram analisados por CL-EPMA, assim como o meteorito Santa Filomena e Alfianello, com o conjunto de condições analíticas definido como ideal nesta tese de doutorado (1µm, 20 keV, 7 nA, 2 mseg/pixel, 1.000 V e RF = R35 G30 B20). Uma comparação com o resultado sem a aplicação da Razão Fotoelétrica foi feita no gráfico da figura 52, adicionando também o desvio padrão de ambos os resultados.

Como primeira observação, tem-se que em ambos os resultados existe um comportamento de crescimento do valor de IC em função do tipo petrográfico, mais acentuado nos resultados sem aplicação da RF. Como mostra a curva do desvio padrão, a diferença no valor de IC com e sem RF de cada meteorito também aumenta com o tipo petrográfico.

Isto porque o IC mais elevado sem a Razão Fotoelétrica ocorre devido à predominância da cor azul da imagem, aliado à deficiência de detecção da cor vermelha no tubo PMT, elevando ainda mais a diferença entre ambas as cores e aumentando o valor da razão azul/vermelho.

Dessa maneira, as imagens com a aplicação da Razão Fotoelétrica já demonstraram ser mais úteis para avaliar os resultados de CL qualitativamente, assim como quantitativamente demonstram ser um resultado mais equilibrado, e que também possui um crescimento linear.

Considerando os coeficientes de determinação dos resultados de IC da CL-EPMA com e sem RF (0,9675 e 0,8314, respectivamente), mesmo ambos apresentando uma tendência linear de crescimento, o resultado com RF mostra ter um melhor ajuste na curva e um crescimento proporcional ao tipo petrográfico. Essa melhor linearidade e proporcionalidade no crescimento se devem, principalmente, ao equilíbrio alcançado entre os valores de pixel azul e vermelho proporcionado pela Razão Fotoelétrica, corrigindo o erro de aguisição do sinal.

Outro detalhe importante no gráfico é que o meteorito Hedjaz está entre o meteorito brechado Santa Filomena (tipo 5 e 6) e o meteorito Alfianello (tipo 6). O

Hedjaz é um meteorito brechado com uma ampla classificação petrográfica (de 3.7 ao 6), e a lâmina estudada possui apenas uma pequena região do meteorito.

Assim, através do resultado qualitativo de CL (Anexo D), onde o azul é dominante na imagem, mesmo com a aplicação de RF, esta lâmina parece representar mais regiões do tipo petrográfico 5 ou 6.

A Razão Fotoelétrica provou ser uma condição analítica essencial para obtenção de resultados de CL através de microscópios eletrônicos que utilizam fotomultiplicadoras pancromáticas. Tal metodologia provou ser mais eficaz e segura para realizar uma avaliação qualitativa e quantitativa da catodoluminescência dos meteoritos condríticos.



Figura 52: Gráfico dos valores do Índice de Cor (IC = pixels azul/vermelho) de meteoritos condríticos através da técnica de CL-EPMA com e sem aplicação da Razão Fotoelétrica (RF = R35, G30, B20).

Por fim, uma comparação dos valores de IC das imagens CL-OM_{exp.} com os resultados de CL-EPMA com aplicação da RF mostrou que a última combinação evidencia melhor resultado e ajuste na curva.

Como mostra o gráfico da figura 53, as duas técnicas apresentam um crescimento linear no valor de IC em função do tipo petrográfico, apesar de o Mezo-Madaras e o Hedjaz não apresentarem valores próximos como o Bishunpur e Chainpur, na comparação.

Este resultado mostra que é preciso comparar quantitativamente resultados de CL-EPMA com IC e gráficos desenvolvidos a partir da CL-EPMA de meteoritos com diferentes tipos petrográficos. Isto porque não só as condições analíticas são diferentes, mas também os métodos de detecção da catodoluminescência por microscópio ótico e microscópio eletrônico, fazendo com que algumas variantes ao longo do processo de excitação, geração, emissão e detecção da CL também sejam diferentes.

Assim, há variação no valor médio dos pixels RGB nas diferentes técnicas analíticas, resultando em diferentes valores de IC, principalmente para os meteoritos mais metamorfizados termicamente.



Figura 53: Gráfico de comparação dos valores do Índice de Cor de meteoritos condríticos através da técnica de CL-EPMA com aplicação da Razão Fotoelétrica (RF = R35, G30, B20) e CL-OMexp. realizado neste trabalho de pesquisa.

7 CONCLUSÃO

A presente tese de doutorado teve como objetivo principal determinar uma condição analítica padrão a ser adotada em microscópios eletrônicos para a obtenção de catodoluminescência de meteoritos primitivos.

Para isso, foi preciso adquirir informações de diferentes áreas do conhecimento científico, tais como meteoritos, química mineralógica, catodoluminescência, microscópios eletrônicos, fotomultiplicadoras, parâmetros analíticos, interação feixe-amostra, simulador Monte Carlo, imagem digital RGB e programas de edição gráfica. Todos os conhecimentos unificados serviram para alcançar o objetivo inicialmente traçado e chegar às seguintes conclusões.

Primeiramente, o Simulador Monte Carlo, utilizado para determinar a melhor tensão a ser aplicada no raio catódico, provou ser uma ferramenta útil para determinar a quantidade necessária de energia do feixe que irá interagir com a amostra. Além disso, ele faz simulações específicas para o caso da catodoluminescência.

Através do conjunto de simulações realizadas, o programa CASINO evidenciou que a tensão de 20 keV proporciona uma maior definição da região analisada, melhorando a resolução do sinal, pois a trajetória dos elétrons dentro da amostra se mostra mais direcionada para profundidades maiores e menos dispersa na superfície. Aliado a isso, tem-se que neste valor de tensão existe uma boa resposta de intensidade CL sem o risco de danos à amostra com a aplicação de tensões mais elevadas. Esta tensão de aceleração foi confirmada por dados experimentais.

Concluiu-se, também, que, para as análises de CL de silicatos que possuem elementos leves, a corrente de 7 nA com um diâmetro de feixe de 1 µm é o ideal.

Isto porque, mesmo com a perda de alguns elementos sendo inevitável e o brilho sendo reduzido com o menor diâmetro, essa combinação faz ter uma maior resolução com menor chance de danificar a amostra, além de evitar uma elevada fuga de elementos leves. O tempo mínimo de 2 milissegundos/pixel para aquisição de CL contribui com essa menor fuga.

Também se verificou que este tempo de aquisição é suficiente para obter resposta luminescente dos silicatos e de minerais como o fosfato, muitas vezes difícil de ser detectado no sistema de varredura.

Os resultados apresentados reforçam que não só os parâmetros analíticos aplicados à Microssonda Eletrônica e à fotomultiplicadora são suficientes para revelar todas as faixas de energia do espectro visível emitidos pelos minerais silicáticos dos meteoritos condríticos.

Não é possível afirmar que não existe uma luminescência só porque ela não está sendo observada. É preciso garantir que os parâmetros analíticos empregados são capazes de revelar todas as respostas importantes no processo de classificação.

Mostrou-se através de resultados, equações, gráficos e tabelas das fabricantes dos filtros RGB e da PMT que ao longo do caminho do sinal CL, desde onde a luz é produzida até a sua conversão de fótons em sinal elétrico que atinge o detector, muitas perdas ocorrem, comprometendo a intensidade da catodoluminescência.

No entanto, essa perda não é a mesma para as diferentes faixas do espectro visível, podendo gerar um resultado de imagem RGB que não corresponde à luminescência verdadeira do material estudado. Com isso, revelou-se por meio de resultados de imagem, que existia uma necessidade latente de aprimorar o resultado

obtido por PMTs pancromáticas, muito comuns em microscópios eletrônicos, principalmente se há a possibilidade de analisar e classificar meteoritos primitivos através de tal método.

A baixa Eficiência Quântica em diferentes regiões do espectro eletromagnético da PMT gera uma deficiência analítica sistemática, que não foi corrigida apenas aumentando o valor de tensão de 700 para 1.000 V, aplicada ao tubo amplificador de sinal. Contudo, de acordo com a fabricante, este aumento gera um ganho durante a transformação e amplificação do sinal luminoso em eletrônico, apesar de não ter sido observado diferenças de resposta analítica.

Uma opção seria aumentar esta tensão da PMT apenas para a aquisição de CL com filtros verde e vermelho, porém, esta seria uma correção empírica e dificilmente reproduzível, uma vez que se faz necessário adotar um método padrão para a classificação dos meteoritos.

Assim, uma alternativa para tal correção foi aplicar a Razão Fotoelétrica (R35, G30, B20) desenvolvida e confirmada no presente trabalho de pesquisa. O valor fixo determinado para cada imagem RGB atribui um "peso" maior para a cor vermelha, no qual o tubo PMT apresenta menor Eficiência Quântica, em contraste com o canal azul, que possui menor participação na formação da imagem final devido à PMT possuir melhor Eficiência nesta região do visível.

A eficiência da Razão Fotoelétrica foi confirmada qualitativamente através da observação do amarelo presente na mesostasis dos côndrulos, apenas quando ela era aplicada à imagem. Sua eficiência também foi provada de maneira quantitativa, por intermédio das avaliações feitas pelos valores de Índice de Cor dos diferentes tipos petrográficos analisados.

A CL-EPMA com o uso da RF mostrou ser um resultado satisfatório e equilibrado, com aplicabilidade na classificação dos meteoritos primitivos e dos seus respectivos tipos petrográficos. Para tal, se faz necessário utilizar gráficos e tabelas construídos a partir de análises de CL-EPMA para fins de comparação, uma vez que os desvios padrão entre os valores de IC da CL-OM e CL-EPMA mostraram ser maiores em função do aumento do tipo petrográfico. O presente trabalho fornece os primeiros passos e resultados para a utilização desta metodologia na classificação dos condritos ordinários.

Por fim, diante dos diferentes modelos e fabricantes de fotomultiplicadoras pancromáticas, é imprescindível observar a respectiva Eficiência Quântica em cada faixa de cor RGB e encontrar a devida Razão Fotoelétrica, baseando-se na metodologia desenvolvida e detalhada no presente trabalho.

Logo, diante das análises experimentais realizadas e o embasamento teórico através da revisão bibliográfica apresentada, determinou-se as condições analíticas ideais para a obtenção de CL-EPMA em cores próximas às reais. Para análises em Microssonda Eletrônica JXA 8230 com filamento termiônico de tungstênio, sistema pancromático de catodoluminescência JEOL XM-Z09013TPCL e fotomulplicadora R955P da marca HAMAMATSU, os parâmetros analíticos são: diâmetro do feixe eletrônico igual a 1 µm, tensão de aceleração de 20 keV, 7 nA de corrente, tempo de aquisição de 2 mseg/pixel, tensão da PMT de 1.000 V e aplicação da RF (R35, G30, B20) na composição final, sem alterar brilho e contraste na imagem original de cada canal de cor.

Como conclusão geral, tem-se que os esforços para estender as medições de catodoluminescência dos meteoritos para o campo de microscopia eletrônica

130

geraram resultados promissores, pois revelaram a viabilidade de classificação petrológica dos meteoritos através da técnica de CL-EPMA.

Ela se apresenta como uma boa alternativa à CL-OM na classificação dos meteoritos, assim como para laboratórios que tenham detectores de catodoluminescência acoplados aos microscópios eletrônicos e sintam a necessidade de aprimorar e explorar seus resultados nessa área.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AKRIDGE, D. G.; AKRIGDE, J. M. C.; BATCHELOR, J. David; BENOIT, P. H.; BREWER, J.; DEHART, J. M.; KECK, B. D.; LU Jie; MEIER, A.; PENROSE, M.; SCHNEIDER, D. M.; SEARS, Derek W. G.; SYMES, S. J. K.; ZHANG Yanhong. Photomosaics of the cathodoluminescence of 60 sections of meteorites and lunar samples. **Journal of Geophysical Research: Planets**, v. 109, n. E7, 2004.

BANKHEAD, Peter (2014). Analyzing fluorescence microscopy images with ImageJ. ImageJ, 1(195), 10-1109.

BOGGS, S.; KRINSLEY, D. Application of Cathodoluminescence Imaging to the Study of Sedimentary Rocks. Cambridge University Press, 2006.

BRICENO, Eduardo Rondón. Características Físicas e Composicionais de Meteoritos Condritos. 2014. Trabalho de monografia de qualificação como parte do requisito para título de doutor do Programa de Pós-Graduação em Astronomia, Observatório Nacional, Rio de Janeiro.

CHATTERJEE, Nilanjan. Electron Microprobe Analysis Course. Massachusetts Institute of Technology - Department of Earth, Atmospheric & Planetary Sciences. 2012.

CLARK, Roger. N. Spectroscopy of rocks and minerals, and principles of spectroscopy. **Manual of Remote Sensing**, v. 3 (3-58), 2-2, 1999.

DE CARVALHO, Antônio A.; DA SILVA, Romeu R.; REBELLO, João Marcos; VIANA, Alexandre F. O mundo das imagens digitais. **Matéria**, *8*(2), 167-186, 2003.

DEHART, J., SEARS, D. W. G. The Metamorphic History of Ordinary Chondrites According to Cathodoluminescence. **Meteoritics**, v. 20, p. 634, 1985.

DEHART, J. M.; LOFGREN, G. E.; LU Jie; BENOIT, P. H.; SEARS, D. W. G. Chemical and physical studies of chondrites: X. Cathodoluminescence and phase composition studies of metamorphism and nebular processes in chondrules of type 3

ordinary chondrites. Geochimica et Cosmochimica Acta, v. 56, n. 10, p. 3791-3807, 1992.

DROUIN, D. CASINO a powerful simulation tool for cathodoluminescence applications. **Microscopy and Microanalysis**, v. 12, n. S02, p. 1512-1513, 2006.

FARRINGTON, Oliver Cummings. Analyses of iron meteorites compiled and classified. **Field Columbian Museum** Pub. 120, Geol. Ser. v. 3, p. 59–110, 1907.

FRELINGER, S. N., LEDVINA, M. D., KYLE, J. R., & ZHAO, D. (2015). Scanning electron microscopy cathodoluminescence of quartz: **Principles, techniques and applications in ore geology**. Ore Geology Reviews, 65, 840-852.

FRITSCH, E.; ROSSMAN G. R. An update on color in gems. Part 1: Introduction and colors caused by dispersed metal ions. **Gems & Gemology**, v. 23, n. 3, p. 126-139, 1987.

GOLDSTEIN, J. I.; NEWBURY, D. E.; MICHAEL, J. R.; RITCHIE, N. W.; SCOTT, J. H. J.; JOY, D. C. Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis. 03ed. Nova lorque: Springer, 2003. ISBN 978-1-4613-4969-3.

GOMES, Otávio da Fonseca Martins (2001). **Processamento e análise de imagens aplicados à caracterização automática de materiais**. Rio de Janeiro: Dissertação (Mestrado em Ciências da Engenharia Metalúrgica). Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

GOMES, Celso. B. A microssonda Eletrônica na Geologia. 01d. São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo, 2015. 248p. ISBN 978-85-314-1507-4.

GONI, J.; RÉMOND, G. Localization and distribution of impurities in blende by cathodoluminescence. **Mineralogical Magazine**, v. 37, n. 286, p. 153-155, 1969.

GÖTZE, Jens. Potential of cathodoluminescence (CL) microscopy and spectroscopy for the analysis of minerals and materials. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 374, n. 4, p. 703-708, 2002.

GROSSMAN, Jeffrey N.; BREARLEY, Adrian. J. The onset of metamorphism in ordinary and carbonaceous chondrites. **Meteoritics & Planetary Science**, v. 40, n. 1, p. 87-122, 2005.

HOLT, D. B.; NAPCHAN, E. Quantitation of SEM EBIC and CL signals using Monte Carlo electron-trajectory simulations. **Scanning**, *16*(2), 78-86, 1994.

HUSS, Gary R.; RUBIN, Alan E.; GROSSMAN, Jeffrey N. Thermal metamorphism in chondrites. **Meteorites and the Early Solar System II**, v. 943, p. 567-586, 2006.

HUTCHISON, R. Meteorites: A Petrologic, Chemical and Isotopic Synthesis. Cambridge University Press, 2004. ISBN 9780521470100

KANAYA, K. A.; OKAYAMA, S. Penetration and energy-loss theory of electrons in solid targets. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 5, n. 1, p. 43, 1972.

KEIL, Klaus; ZUCOLOTTO, Maria Elizabeth; KROT, Alexander. N.; DOYLE, Patrícia M.; TELUS, Myriam; KROT, Tatiana V.; GREENWOOD, Richard C.; FRANCHI, Ian. A.; WASSON, John T.; WELTEN, Kees C.; CAFFEE, Mark W.; SEARS, Derek W. G.; RIEBE, My; WIELER, Rainer.; SANTOS, Edivaldo do; SCORZELLI, Rosa B.; GATTACCECA, Jerome.; LAGROIX, France; LAUBENSTEIN, Matthias; MENDES, Julio Cezar; SCHMITT-KOPPLIN, Philippe; HARIR, Mourad.; MOUTINHO, André L. R. The Vicência meteorite fall: A new unshocked (S1) weakly metamorphosed (3.2) LL chondrite. **Meteoritics & Planetary Science**, v. 50, n. 6, p. 1089-1111, 2015.

KROT, A. N.; AMELIN, Y.; BLAND, P.; CIESLA, F. J.; CONNELLY, J.; DAVIS, A. M.; HUSS, G. R.; HUTCHEON, I. D.; MAKIDE, K.; NAGASHIMA, K.; NYQUIST, L. E.; RUSSEL, S. S.; SCOTT, E. R. D.; THRANE, K.; YURIMOTO, H.; YIN, Q. Z. Origin and chronology of chondritic components: A review. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 73, n. 17, p. 4963-4997, 2009.

KROT, Alexander; KEIL, Klaus, SCOTT, Eduard R.; GOODRICH, Cyrena Anne; WEISERG, Michael K. Classification of meteorites and their genetic relationships. **Meteorites and Cosmochemical processes**, p. 1-63, 2014.

LIM, Sun-Jong; LEE, Chan-Hong. Analysis of probe current in scanning electron microscopy. In: **2008 International Conference on Control, Automation and Systems**. IEEE, 2008. p. 1200-1203.

LEONARD, Frederick C. A Classificational sequence of meteorites. **Contributions of the Meteoritical Society**, v. 4, n. 14, p. 87-92, 1948.

LONG, J. V. P.; AGRELL, S. O. The cathodoluminescence of minerals in thin section. **Mineralogical Magazine**, v. 34, n. 268, p. 318-326, 1965.

MACRAE, C. M.; WILSON, N. C.; JOHNSON, S. A.; PHILLIPS, P. L.; OTSUKI, M. Hyperspectral mapping—combining cathodoluminescence and X-ray collection in an electron microprobe. **Microscopy Research and Technique**, v. 67, n. 5, p. 271-277, 2005.

MALISKA, Ana Maria. Microscopia eletrônica de varredura e microanálise. Santa Catarina: **Apostila da Universidade Federal de Santa Catarina**, 98p, 2004.

MASON, Brian. Meteorites. American Scientist, v. 55, n. 4, p. 429-455, 1967.

McGEE, James J.; KEIL, Klaus. Application of electron probe microanalysis to the study of geological and planetary materials. **Microscopy and Microanalysis**, v. 7, n. 2, p. 200-210, 2001.

MORGAN, George B.; LONDON, David. Effect of current density on the electron microprobe analysis of alkali aluminosilicate glasses. **American Mineralogist**, v. 90, n. 7, p. 1131-1138, 2005.

NOGUEIRA, E. D. A., VAZ, M. S. M. G., & DE SOUZA, L. (2010). Um padrão de metadados para descrição de imagens astronômicas do tipo FITS. **RECEN-Revista Ciências Exatas e Naturais**, 12(1), 55-72.

NORTON, O. Richard. The Cambridge encyclopedia of meteorites. 2002.

PAGEL, M.; BARBIN, V.; BLANC, P.; OHNENSTETTER, D. Cathodoluminescence in geosciences: an introduction. In: **Cathodoluminescence in Geosciences**. Springer Berlin Heidelberg, 2000. p. 1-21.

PICHLER, Bernd J.; ZIEGLER, Sibylle I. Photodetectors. In: AARSVOLD, John N. & WERNICK, Miles N. (eds.) **Emission Tomography:** The Fundamentals of PET and SPECT 01.ed. Elsevier, 2004. cap.14, p. 255-267.

QUINN, John R. Development of a pattern recognition approach for analyzing flow cytometric data. 2006. 145f. Tese de Doutorado. Programa de Pós-Graduação em Filosofia, Drexel University, Pensilvânia.

RAMSEYER, Karl.; MULLIS, Josef. Geologic application of cathodoluminescence of silicates. In: **Cathodoluminescence in Geosciences**. Springer Berlin Heidelberg, 2000. p. 177-191.

REED, Stephen J. B. Electron microprobe analysis and scanning electron microscopy in geology. 02ed. Nova lorque: Cambridge University Press, 2005. ISBN 978-0-521-84875-6.

REMOND, G. Applications of cathodoluminescence in mineralogy. **Journal of Luminescence**, v. 15, n. 2, p. 121-155, 1977.

REMOND, Guy.; PHILLIPS, Matthew. R.; ROQUES-CARMES, Claude. Importance of instrumental and experimental factors on the interpretation of cathodoluminescence data from wide band gap materials. In: PAGEL, M., BARBIN, V., BLANC, P., OHNENSTETTER, D (eds.) Cathodoluminescence in geosciences. 01ed. Berlin: Springer, 2000. Cap. 4, p. 59-126.

RUBIN, Alan E. Mineralogy of meteorite groups. **Meteoritics & Planetary Science**, v. 32, n. 2, p. 231-247, 1997.

RUBIN, Alan E. Secrets of primitive meteorites. **Scientific American**, v. 308, n. 2, p. 36-41, 2013.

SALAVERRY, R. N., ZUCOLOTTO, M. E., MENDES, J. C., KEIL, K., GATTACCECA, J., & VASQUES, F. D. S. G. (2017). The Buritizal meteorite: classification of a new Brazilian chondrite. **REM-International Engineering Journal**, 70, 175-180.

SALH, R. Defect related luminescence in silicon dioxide network: a review. INTECH Open Access Publisher, 2011. SANTOS, A. C. A. **Operacionalização da Técnica de Catodoluminescência e Aplicação ao Estudo do Quartzo**. 2013. 150f. Tese de Doutorado. Programa de Pós-Graduação em Geologia, Universidade do Porto.

SCARINCI, Anne L.; MARINELI, Fábio. O modelo ondulatório da luz como ferramenta para explicar as causas da cor. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, *36*, 1-14, 2014.

SCORZELLI, R. B.; VARELA, M. E.; ZUCOLOTTO, M. E. Meteoritos: Cofres da Nebulosa Solar. 01ed. São Paulo: Livraria da Física: CBPF, 2010. ISBN 978-85-7861-080-7.

SEARS, Derek W. G.; JIE, L.; BENOIT, P. H.; DEHART, J. M.; LOFGREN, G. E. A compositional classification scheme for meteoritic chondrules. **Nature**, v. 357, n. 6375, p. 207, 1992.

SEARS, Derek W. G; NINAGAWA, Kiyotaka; SINGHVI, Ashok K. Luminescence studies of extraterrestrial materials: Insights into their recent radiation and thermal histories and into their metamorphic history. **Chemie der Erde-Geochemistry**, v. 73, n. 1, p. 1-37, 2013.

SEARS, Derek W.; GROSSMAN, Jeffrey N.; MELCHER, Charles L.; ROSS, L. M.; MILLS, A. A. Measuring metamorphic history of unequilibrated ordinary chondrites. **Nature**, v. 287, n. 5785, p. 791-795, 1980.

SELEK, Murat. A new autofocusing method based on brightness and contrast for color cameras. **Advances in Electrical and Computer Engineering**, *16*(4), 39-44, 2016.

SHEA, Lauren. E. Low-voltage cathodoluminescent phosphors. Interface-Electrochemical Society, 7(2), 24-27, 1998.

SIPPEL, R. F.; GLOVER, E. D. Structures in carbonate rocks made visible by luminescence petrography. **Science**, v. 150, n. 3701, p. 1283-1287, 1965.

SNELLING, A. Radioisotope Dating of Meteorites II: The Ordinary and Enstatite Chondrites. **Answers Research Journal**, v.07, p.239-296, 2014.

STEELE, Ian M. Mineralogy of meteorites revealed by cathodoluminescence. **Proceedings, ACS Symposium 415**. Spectroscopic Characterization of Minerals and Their Surfaces, p. 150–164, 1990.

TAKAKURA, Masaru; NOTOYA, Satoshi; TAKAHASHI, Hideyuki. Application of cathodoluminescence to EPMA. **JEOL News**, *36*, 35-39, 2001.

TOSI, Amanda A. Comparação entre a técnica de Catodoluminescência realizada em Microscópio Ótico e em Microssonda Eletrônica na classificação de meteoritos condríticos não equilibrados do tipo 3. 2017. 145f. Dissertação (Mestrado em 2015) – Programa de Pós-Graduação em Geologia, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

TOSI, Amanda Araujo; ZUCOLOTTO, Maria Elizabeth; MENDES, Julio Cezar; LUDKA, Isabel Pereira. Color electron microprobe cathodoluminescence of Bishunpur meteorite compared with the traditional optical microscopy method. **REM-International Engineering Journal**, v. 71, n. 2, p. 175-181, 2018.

VAN SCHUMUS, Willian Randell; WOOD, John A. Chemical-Petrologic Classification for the Chondrite Meteorites. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v.31, p. 747-765, 1967.

VERNAZZA, P.; ZANDA, B.; BINZEL, R. P.; HIROI, T.; DEMEO, F. E.; BIRLAN, M.; HEWINS, R.; RICCI, L.; BARGE, P.; LOCKHART, M. Multiple and Fast: The Accretion of Ordinary Chondrite Parent Bodies. **The Astrophysical Journal**, v. 791, n. 2, p. 120, 2014.

TABATABA-VAKILI, Farsane. **Design and characterization of e-beam pumped AIGaN UVC emitters**. 2016. 85f. Tese de Doutorado. Programa de Pós-Graduação em Física, Technische Universität Berlin, Berlin.

WARREN, Paul H.; WASSON, John. T. Effects of pressure on the crystallization of a "chondritic" magma ocean and implications for the bulk composition of the moon. In: Lunar and Planetary Science Conference Proceedings. 1979. p. 2051-2083. WEISBERG, Michael. K.; MCCOY, Timothy J.; KROT, Alexander N. Systematics and evaluation of meteorite classification. **Meteorites and the Early Solar System II**, v. 19, 2006.

WOOD, J. A. Chondritic meteorites and the solar nebula. **Annual Review of Earth** and Planetary Sciences, v. 16, n. 1, p. 53-72, 1988.

ZUCOLOTTO, Maria Elizabeth; FONSECA, Ariadne. C.; ANTONELLO, Loiva L. **Decifrando os Meteoritos**. Rio de Janeiro: Editora da Universidade Federal do Rio de Janeiro – Museu Nacional, 2013, 160p. ISBN 978-85-7427-049-4.

























ANEXO D - METEORITO HEDJAZ (L 3.7 - 6)











ANEXO E - METEORITO SANTA FILOMENA (H 5 - 6)


ANEXO F - METEORITO ALFIANELLO (L6)



